Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

178. BAND, 2. HEFT

MIT 31 TEXTABBILDUNGEN, DAVON 1 FARBIGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 30. NOVEMBER 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann, und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 178 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 2

Originalabhandlungen — Seite

Szekeres, L., Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Sulfid-, Polysulfid- und Thiosulfationen nebeneinander 81

Jayme, G., und H. Knolle, Zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen durch Direktphotometrie im UV-Licht. Bestimmung von Zuckern. Mit 12 Textabbildungen, davon 1 farbigen 84

Rentsch, G., Die Analytik von Saatbeizmitteln auf Phenylquecksilberbrenzcatechinbasis. Mit 3 Textabbildungen 100

Asmus, E., U. Hinz, K. Ohls und W. Richly, Eine neue Methode zur Ermittlung der Zusammensetzung schwacher Komplexe. Mit 11 Textabbildungen 114

Khalifa, H., and F. A. Osman, Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium. Analysis of Tertiary Mixtures of Mercury(II) with some other Metals. With 1 Figure in the Text 116

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Seite
Einfache Meßanordnung zur Absorptions-Spektralphotometrie von Proben geringer Transparenz (J. Braunbeck; R. Kaiser) 124
Gerät zum Verfolgen von Reaktionen in einem Infrarotspektrophotometer (J. W. Forbes und A. Telfer) 124
Gaschromatographie (P. Tóth, E. Kugler und E. Kováts; L. Sokol; B. Sen; A. G. Nerheim; J. Sládeček; J. Kallen und E. Heilbronner; D. J. Darling, F. D. Miller, R. C. Bartsch und F. M. Trent) 124
Papierchromatographie (D. Gunew; J. Skolik) 126
Störende Gasentwicklung an den Elektroden von Elektrophoreseapparaturen (R. Neihof und S. Schuldiner) 126
Potentiometrische Titrationen (H. L. Kies) 127
Xylenolorange (R. Přibil) 127
Reaktionen einiger Metalle mit Thioacetamid (E. H. Swift und F. C. Anson) 127
Analyse eines Dreikomponentengemisches (J. E. Hawkins und T. W. Vogh) 128
Beeinflussung viscosimetrischer Messungen durch die kinetische Energie (M. R. Cannon, R. E. Manning und J. D. Bell) 128
Mikrowaagen (E. Kissa) 128

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Bau eines Ofens für die Elementaranalyse (E. Kimura) 128
Bestimmung von Deuterium in organischen Verbindungen (R. N. Jones und M. A. MacKenzie) 129
Radiometrische Analyse von tritium-markierten organischen Verbindungen durch Gaschromatographie (F. Cacace und Inam-Ul-Haq) 129
Photometrische Mikro-Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen (M. Kasagi und M. Ito) 129
Kohlendioxyd-Druckregulator für die Mikro-Dumas-Methode (C. Dipietro, W. A. Sassaman und Ch. Merritt jr.). Mit 1 Textabbildung 129

2. Qualitative und quantitative Analyse

Lage der C-H-Valenzschwingungen in den IR-Spektren (S. E. Wiberley, S. C. Bunce und W. H. Bauer) 130
Papierchromatographische Trennung langkettiger aliphatischer Alkohole (H. P. Kaufmann und G. Kessen) 130
Isolierung und Identifizierung der bei der Autoxydation von Ammoniumlinolat entstehenden Carbonylverbindungen (H. T. Badings; A. L. Tappel; H. van Duin) 131
Quantitative papierchromatographische Analyse der Fettsäuren mit Hilfe des direkten photometrischen Verfahrens (A. Seher; A. Seher) 132
Nachweis und quantitative Bestimmung hochungesättigter Fettsäuren (T. Miyakawa; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch; A. Seher; M. Tsujimoto) 132

Seite

Ausmessung von Radialpapierchromatogrammen ungesättigter Fettsäuren mit dem Mikrophotometer (H. Sulser; L. Rutter; M. L. Wolfrom und J. B. Miller) 133

Methylester von Fettsäuren C_8—C_{26} (J. C. Hawke, R. P. Hansen und F. B. Shorland) 133

Besondere Arbeitsweise für die Identifizierung von gaschromatographisch getrennten, ^{14}C-markierten Fettsäuremethylestern (A. Karmen und H. R. Tritsch) 133

Neues Verfahren zur Bestimmung von Harnstoff (J. Fuchs). Mit 1 Textabbildung 133

Photometrische Bestimmung von Glyoxylsäure (M. Pesez und J. Bartos) . . 134

Papierchromatographsiche Auftrennung sulfurierter Glucose (D. A. Rees; W. E. Trevelyan, D. P. Procter und J. S. Harrison; L. Hough, J. K. N. Jones und W. H. Wadman) 135

Gaschromatographische Analyse von Benzol, Chlorbenzol, Phenyldichlorsilan, Diphenyl und Diphenyldichlorsilan (J. Franc und M. Wurst) 135

Gaschromatographische Trennung von m- und p-Xylol (W. A. Wiseman) . . . 136

Elektrophoretische Auftrennung und densitometrische Bestimmung der Flavonoide Kämpferol, Quercetin, Quercetagerol, Myricetin und der Heteroside Robinosid, Quercitrosid, Isoquercitrosid, Rutosid und Myricitrosid (R. Paris und G. Faugeras) 136

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft (Y. Kimura und V. L. Miller; V. A. Chrustaleva; A. A. Beljakov) 136

Wasser (R. A. Barkley und T. G. Thompson; E. C. Potter und J. F. White; R. Lang; E. B. Sandell und I. M. Kolthoff) 137

Bestimmung von Wismut und Blei in Rohsilber (K. Itsuki und M. Nagao; K. Itsuki, B. Kobayashi und K. Nishino) 138

Bestimmung von Blei- und Zinkbleimengen in Indium und Thallium (V. A. Nazarenko, N. A. Fuga, G. V. Fljantikova und K. A. Esterlis) 138

Bestimmung der spurenweisen Verunreinigungen in chemisch reinem Silicium (M. Bădănoiu, M. Fiti und C. Mănțescu) 139

Bestimmung von Tantalbeimengungen in Zirkonium, Hafnium und Niob (R. S. Lauer und N. S. Poluektov) 139

Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Kupfer mit Biscyclohexanonalyldihydrazon oder Oxalyldihydrazid bei p_H 8,8 in den Metallen Fe, Al, Mg, Zn, Pb, Sn, Ni, Zr, Ti, U und deren Legierungen (R. Capelle) 139

Bestimmung von Arsen in Stahl und Eisen (H. Asaoka) 141

Carbidanalyse an Mikrozonen von Bruchstellen von Molybdänstählen (L. V. Zaslavskaja und N. M. Popova) 141

Flammenphotometrische Natriumbestimmung in Kaliumdichromat (I. Toyama und K. Takauchi) 141

Alkalibestimmung in Aluminiumoxyd (K. Kodama und H. Shiio) 142

Anwendung einer Impulsquelle zur Analyse von Schlacken und Agglomeraten (M. N. Štutman, V. P. Avdeenko, E. V. Zvereva, V. M. Štejnberg und T. A. Eremeeva) 142

Seite

Bestimmung von Eisen in Titanschlacken (T. Nakayama, T. Amako und A. Hirono) 142
Bestimmung von Titan, Tantal und Niob neben Wolfram in Gemischen ihrer Carbide (V. G. Ščerbakov und Z. K. Stegendo) 142
Bestimmung des freien Kohlenstoffs in Chromcarbid (T. Ja. Kosolapova und S. V. Radzikovskaja) 143
Säurebeständigkeit und Analysenverfahren der Nitride von Ti, Zr, Nb und Ta (O. I. Popova und G. T. Kabannik) 143
Spektralphotometrische Bestimmung von Bor in Nitratlösungen (W. J. Ross und J. C. White) 144
Ausführliche Untersuchung über die Bleibestimmung in Schwefelsäure mittels Rechteckwellenpolarographie (Y. Yasumori und T. Nishimura) 144
Bestimmung von Nebenbestandteilen in Pyrrhotin (Y. Umezaki) 144
Saubere Abtrennung der Seltenen Erden und des Thoriums aus oxydischen Mineralien (J. R. Butler und R. A. Hall). Mit 1 Textabbildung 145
Potentiometrische Bestimmung von Eisen in Böden (L. Karbach: L. Karbach) 145
Radiometrische Kaliumbestimmung in Kunstdüngern und in natürlichen Kalisalzen (S. Havelka und M. Rakovič). Mit 1 Textabbildung 146
Spektrographische Schwefelbestimmung in Koksen und Kohlen (I. A. Berezin und K. V. Aleksandrovič) 147
Chromatographische Analyse von C_5-Kohlenwasserstoffgemischen (A. A. Žuchovickij, B. A. Kazanskij, A. I. Karimova, P. S. Pavlova, O. D. Sterligov und N. M. Turkeltaub) 147
Bestimmung von Pyridin und seinen Homologen (A. G. Pozdeeva, N. Ch. Čerkasov und F. L. Kruglova) 147
Phosphorbestimmung in Benzin (M. E. Griffing, C. T. Leacock, W. R. O'Neill, A. L. Rozek, und G. W. Smith; C. M. Gombrill, A. G. Gassmann und W. R. O'Neill; J. P. Pagliassotti und F. W. Porsche; E. T. Scafe; M. G. Mellon und R. E. Kitson) 147
Kohlenwasserstoff-Gruppenanalyse von Benzinen (G. Franke; R. A. Brown; H. E. Lumpkin und B. W. Thomas) 148
Bestimmung von geringen Mengen Hydroperoxyden mit Arsen(III) (I. M. Kolthoff, E. J. Meehan, S. Bruckenstein und H. Minato) 148
Gaschromatographische Trennung von chlorierten Propan-Propenen (M. Šingliar, A. Bobák und J. Brida) 149
Polarographische Bestimmung von in Vinylacetat gelöstem Sauerstoff (S. Usami) 149
Quantitative spektrochemische Analyse der Makronährstoffe in biologischem Material (K. Scharrer und G. K. Judel) 149
Schnelle Bestimmung von Carotin in Rauhfutter und Trockengrünfutter (K. Papendick) 150
Prüfung der Thermostabilität von leicht flüchtigen Explosivstoffen (V. Anger) 150
Schnellbestimmung von Stickstoff in Nitrocellulose und Salpetersäure (T. Murakami; F. Bowman und W. W. Scott) 150
Chrombestimmung in den in der Gerberei verwendeten wäßrigen Lösungen (P. Spacu, E. Antonescu und I. Albescu; P. Spacu, C. Gheorghiu und E. Antonescu) 151
Bestimmung des Polysulfidschwefels in Lösungen der Bariumpolysulfide (G. Blöckinger; E. Schulek und E. Körös) 151
Infrarot-spektrophotometrische Bestimmung der isomeren Hexachlorcyclohexane (C. Lupu und G. Stănescu; M. Milone und E. Borello) 152

Seite

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Physikalische und optisch-kristallographische Eigenschaften einiger Antihistamine (J. W. Shell, N. F. Witt und C. F. Poe) 152
Papierchromatographische Trennung und Identifizierung einer Reihe gebräuchlicher, zugelassener Farbstoffe in pharmazeutischen Präparationen (F. J. Bandelin und J. V. Tuschoff) 152
Papierchromatographische Identifizierung der Haschich-Inhaltstoffe Cannabidiol, Cannabinol und Tetrahydrocannabinol (F. Korte und H. Sieper; F. G. Fischer und H. Dörfel; E. Hofmann und G. Hoffmann; A. Grüne) 153
Quantitative Bestimmung der Flavanone in Citrus-Bioflavanoiden (K. M. Rowell und D. H. Winter; R. M. Horowitz) 154
Colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Rutin- bzw. Flavonolgehaltes von Pflanzenextrakten und pharmazeutischen Präparaten (H. Römisch) 154
Bestimmung von freiem Menthol in Pfefferminzöl (M. J. Blake) 155
Tüpfelreaktion zur Erkennung von Herzglykosiden (K.-H. Segel) 155
Bestimmung von Vitamin A in pharmazeutischen Präparaten (J. A. Napoli, B. Z. Senkowski und A. E. Motchane) 156
Bestimmung von Azulen-Bildnern in der Schafgarbe (K. H. Müller und H. Honerlagen; E. Stahl; H. Panzer) 157
Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Xanthotoxin, Imperatorin und Bergapten in Auszügen von Ammi majus L. (A. A. A. Rahman und A. A. Kassem) 157
Bestimmung von Niacin (O. Pelletier und J. A. Campbell) 157
Isonicotinsäurehydrazid und N-Acetyl-D-glucosaminyl-isonicotinsäurehydrazid (W. Nielsch und L. Giefer) 158
Identifizierung von Meprobamat (E. B. Dechene) 159
Gravimetrische Mikrobestimmung von Flaxedil (P. Spacu und E. Antonescu; P. Spacu und E. Antonescu) 159
Alkaloide (M. I. Gorjaev, S. A. Moškevič, R. N. Sazonova und I. M. Šabanov; J. Delga, C. Pallaget und J. Cariou; H. J. van der Pol und R. F. Rekker) 159

Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Universität Budapest

Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Sulfid-, Polysulfid- und Thiosulfationen nebeneinander

Von

LADISLAUS SZEKERES

(Eingegangen am 25. März 1960)

Die Sulfide der Alkali- und Erdalkalimetalle enthalten stets auch Thiosulfat[7,8]. Beim Untersuchen der Polysulfide strebt man im allgemeinen die Bestimmung des Polysulfidschwefels und des Gesamtschwefels an[1,5], was auch die Untersuchung der Reaktionen ermöglicht, die sich zwischen $Ca(OH)_2$ und Schwefel abspielen[3]. SCHULEK[7] arbeitete eine Methode zur Bestimmung der Sulfid-, Polysulfid- und Thiosulfationen nebeneinander aus.

Zur Bestimmung der Sulfidionen (neben anderen, Schwefel und Sauerstoff enthaltenden Ionen) werden bei mehreren Verfahren die Sulfidionen — in entsprechend gepuffertem Medium — als H_2S ausgetrieben[2,4,7]. Der Nachteil dieser Methode ist, daß der Schwefelwasserstoff mit etwa vorhandenen Sulfitionen reagiert und nichtflüchtige Thiosulfationen entstehen.

Enthält die Lösung Polysulfidionen, so entsteht beim Kochen in schwach saurer Lösung elementarer Schwefel, der das Wasser teilweise unter Bildung von SO_2 zersetzt[7]. Dieser unerwünschte Prozeß kann durch Zugabe von KCN vermieden werden, da dann aus dem Polysulfidschwefel SCN-Ionen entstehen[5,7]. Auch in diesem Falle besteht aber die Möglichkeit, daß in Gegenwart einer schwachen Säure (z. B. Borsäure) die Sulfidionen mit den anwesenden Thiosulfationen reagieren, wahrscheinlich im Sinne der folgenen Bruttogleichung:

$$2\,SH^- + S_2O_3^{2-} + 4\,HCN = 3\,H_2O + 4\,CNS^- . \qquad (1)$$

Aus diesem Grunde kann es vorkommen, daß der mit der Sulfocyanid-Bromcyanmethode[1,5] bestimmte Polysulfidwert zu hoch ausfällt.

Diese Fehlerquelle wird bei der von uns ausgearbeiteten Methode zur Schnellbestimmung der Sulfid-, Polysulfid- und Thiosulfationen nebeneinander vermieden. Die Methode beruht auf folgenden, bereits veröffentlichten Grundlagen[9]:

A. Ein aliquoter Teil der zu untersuchenden Alkalipolysulfidlösung wird mit einer Jodlösung titriert. Dabei verbrauchen die Sulfidionen zwei Äquivalente Jod je Mol, die Thiosulfationen ein Äquivalent Jod je Mol, der Polysulfidschwefel hingegen reagiert nicht mit dem Jod.

B. Ein zweiter aliquoter Teil der zu untersuchenden Lösung wird mit Brom (Bromat-Bromid) oxydiert. Der Bromverbrauch der Sulfid- und Thiosulfationen beträgt acht Äquivalente je Mol, zur Oxydation eines Grammatoms Polysulfidschwefel sind sechs Bromäquivalente nötig.

Säuert man je einen weiteren aliquoten Teil der zu untersuchenden Lösung mit Borsäure an und kocht, so entweichen die Sulfidionen als H_2S. Wird die Lösung vor Beginn des Kochens mit einer KCN-Lösung versetzt, so bildet sich aus dem Polysulfidschwefel — gleichzeitig mit dem Entweichen des Schwefelwasserstoffs — Sulfocyanid.

C. Ein dritter aliquoter Teil der Lösung wird mit Borsäure und KCN gekocht und dann mit Jod titriert. Da Sulfocyanid nicht mit Jod reagiert, wird das Jod nur durch die Thiosulfationen verbraucht.

D. Ein vierter aliquoter Teil der zu untersuchenden Lösung wird nach dem Kochen mit Borsäure und der Behandlung mit KCN mit Brom (Bromat-Bromid) oxydiert. In diesem Fall werden auch die Thiosulfat- und Sulfocyanidionen oxydiert im Sinne der Gleichungen:

$$S_2O_3^{2-} + 5\,H_2O + 4\,Br_2 = 2\,SO_4^{2-} + 10\,H^+ + 8\,Br^- \qquad (2)$$

$$CNS^- + 4\,H_2O + 3\,Br_2 = CN^- + SO_4^{2-} + 6\,Br^- + 8\,H^+. \qquad (3)$$

Arbeitsvorschrift

1. 10—15 ml der zu untersuchenden Lösung werden mit 30—40 ml Wasser verdünnt, mit 25 ml 0,1 n essigsaurer Jodlösung* versetzt und das überschüssige Jod wird mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert (*A*).

2. 10—15 ml der zu untersuchenden Lösung werden im Bromierungskolben mit 100 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung, 3 g KBr und 5 ml konz. Salzsäure versetzt. Der zunächst ausgeschiedene Schwefel löst sich nach kurzer Zeit. Man versetzt dann die klare Lösung mit 2 g KJ und titriert das freigewordene Jod mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung (*B*).

3. 2 g Borsäure werden in 70 ml Wasser gelöst und die Luft wird durch kurzes Kochen aus der Lösung entfernt. Das Kochen wird eingestellt, die Lösung wird mit 2 ml einer 10%igen KCN-Lösung und 10—15 ml der zu untersuchenden Lösung versetzt, dann setzt man das Kochen 10 min fort. Hierauf wird die Lösung abgekühlt, mit 10—15 ml 0,1 n essigsaurer Jodlösung versetzt, und der Jodüberschuß mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung bestimmt (*C*).

4. 2 g Borsäure werden in 70 ml Wasser gelöst, das Vertreiben des Schwefelwasserstoffs geschieht wie oben. Die abgekühlte Lösung wird mit 3 g KBr und 75 ml 0,1 n $KBrO_3$ versetzt, danach mit 10 ml konz. Salzsäure angesäuert. Man wartet einige Minuten, gibt zur klaren Lösung 2 g KJ und bestimmt das freigewordene Jod mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung (*D*).

Berechnung. Die zu untersuchende Lösung enthalte *X*, *Y* und *Z* Zehntausendstel Mole (10^{-4} Mole) Sulfid (S^{2-}), Thiosulfat ($S_2O_3^{2-}$) und Polysulfidschwefel (S) und bei den 4 Titrationen seien verbraucht worden *A*, *B*, *C* und *D* ml 0,1 n Jod- bzw. 0,1 n Bromlösung. Läßt man zunächst Reaktion 1 unberücksichtigt, so gelten die Gleichungen: $2X + Y = A$; $8X + 8Y + 6Z = B$; $Y = C$ und $8Y + 6Z = D$. Die Differenz $(B-D)$ muß also 4mal so groß sein wie die Differenz $(A-C)$. Im allgemeinen wird die Zahl 4 nicht ganz erreicht, weil nach Reaktion 1 ein (meist

* 1000 ml 0,1 n essigsaurer Jodlösung enthalten außer Jod und KJ noch 60 g Essigsäure.

kleiner) Teil der ursprünglich vorhandenen Thiosulfatmenge verschwindet und dafür die 4fache Menge Rhodanid entsteht. Bezeichnet man die Zahl der verschwundenen zehntausendstel Mole Thiosulfat mit „α", so sind gleichzeitig „4α" Rhodanid entstanden, die nach Gleichung 3 mit Brom reagieren. Die obigen Berechnungsgleichungen sind also umzuformen in: $2X + Y = A$; $8X + 8Y + 6Z = B$; $Y - \alpha = C$ und $8(Y - \alpha) + 6(Z + 4\alpha) = D$. Daraus ergeben sich die Gehalte an Sulfid (X), Thiosulfat (Y) und Polysulfid (Z) zu: $X = (16A + B - 16C - D)/40$; $Y = (4A - B + 16C + D)/20$; $Z = (-24A + 6B - 16C - D)/30$.

Um die Brauchbarkeit des beschriebenen Verfahrens zu prüfen, wurde eine Natriumpolysulfidlösung durch Lösen von Schwefel in 0,1 n Na_2S-Lösung und darauf folgendes Filtrieren hergestellt. 100 ml dieser Lösung wurden entweder direkt oder erst nach Zusatz von 25—40 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung mit dest. Wasser auf 200 ml ergänzt. Je 10 ml der so

Tabelle. *Analyse von Natriumpolysulfidlösungen*

Versuchs-Nr.	Verbrauch an Maßlösung				100 ml der untersuchten Lösung enthalten also			Gesamtschwefel (g $BaSO_4$) in 10 ml der zu untersuchenden Lösung	
	A 0,1 n Jodlösung ml	*B* 0,1 n Bromlösung ml	*C* 0,1 n Jodlösung ml	*D* 0,1 n Bromlösung ml	Sulfidionen g	Thiosulfationen g	Polysulfidschwefel g	gefunden	berechnet
I	8,95	82,80	1,00	51,20	0,1273	0,1132	0,2295	0,3058	0,3068
II	5,70	47,70	2,20	34,50	0,0555	0,2515	0,0852	0,2053	0,2067
III	4,40	37,80	1,10	24,70	0,0524	0,1233	0,0850	0,1528	0,1517
IV	5,75	49,60	2,20	36,20	0,0563	0,2512	0,0947	0,2155	0,2145
V	4,40	38,10	0,90	24,50	0,0558	0,1031	0,0898	0,1496	0,1489
VI	5,78	55,05	2,50	43,15	0,0514	0,2870	0,1164	0,2434	0,2416
VII	4,10	41,40	0,75	29,60	0,0524	0,0930	0,1161	0,1602	0,1614
VIII	5,75	54,75	2,60	42,80	0,0498	0,2983	0,1124	0,2454	0,2422
IX	4,10	40,90	0,90	28,75	0,0508	0,1043	0,1113	0,1655	0,1614
X	5,90	57,00	2,70	44,60	0,0509	0,3050	0,1203	0,2561	0,2517
XI	4,00	41,50	0,80	28,75	0,0511	0,0897	0,1194	0,1640	0,1614
XII	6,00	58,50	2,60	45,40	0,0540	0,2960	0,1263	0,2554	0,2548
XIII	4,10	43,00	0,60	29,60	0,0556	0,0706	0,1284	0,1644	0,1633
XIV	6,30	61,00	2,90	47,70	0,0542	0,3263	0,1293	0,2702	0,2694
XV	6,50	61,10	2,95	48,20	0,0558	0,3386	0,1230	0,2722	0,2711

erhaltenen Lösungen wurden für die Durchführung des Analysenverfahrens entnommen. Die erhaltenen Werte wurden durch die Gesamtschwefelbestimmung kontrolliert. Dazu wurden aliquote Teile der Lösungen mit H_2O_2 oxydiert[7], das entstandene Sulfat wurde nach Winkler[6,10] als $BaSO_4$ bestimmt.

Die in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß das Analysenverfahren durchaus befriedigende Werte liefert.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Analyse von Alkalisulfidlösungen beschrieben, die Polysulfid und Thiosulfat enthalten. Dazu werden der zu untersuchenden Lösung vier gleich große aliquote Teile entnommen. Zwei

Teile davon werden unmittelbar mit Jod bzw. mit Brom oxydiert. Aus den beiden anderen Teilen wird zunächst der Sulfidschwefel durch Kochen mit Borsäure in Anwesenheit von Kaliumcyanid als Schwefelwasserstoff ausgetrieben. Dann wird wieder der Jod- bzw. Bromverbrauch bestimmt. Aus den Ergebnissen der vier Titrationen lassen sich die Gehalte an Sulfid, Thiosulfat und Polysulfid mit Hilfe von vier einfachen Gleichungen berechnen, die auch berücksichtigen, daß während des Kochens mit Borsäure-Kaliumcyanid in geringem Maße Thiosulfationen durch Wechselwirkung mit Hydrogensulfidionen in Rhodanid übergehen.

Versuche mit synthetisch hergestellten Lösungsgemischen zeigen, daß das Verfahren befriedigende Resultate liefert.

Ich danke der wissenschaftlichen Mitarbeiterin Etelka Kardos für die Durchführung der Versuche und der Assistentin Maria Nagy für die gravimetrischen Gesamtschwefelbestimmungen.

Literatur

[1] Bodnár, J., u. W. Gervay: diese Z. **71**, 446 (1927). — [2] Coxe jr., J. W.: Chemist-Analyst **1923**, Nr. 39, 16. — [3] Koning, D. A., u. Wittop jr.: Pharmac. Weekbl. **77**, 1097 (1939). — [4] Kurtenacker, A., u. E. Goldbach: Z. anorg. allg. Chem. **166**, 180 (1927); vgl. diese Z. **75**, 416 (1928). — [5] Schulek, E.: diese Z. **65**, 352 (1924/25). — [6] Schulek, E., u. I. Boldizsár: diese Z. **124**, 421 (1942). — [7] Schulek, E., u. E. Kőrös: Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 422 (1950). — [8] Schulek, E., u. E. Kőrös: Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 426 (1950). — [9] Szekeres, L.: Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 357 (1958); vgl. diese Z. **169**, 150 (1959). — [10] Winkler, L. W.: Z. angew. Chem. **33**, 162 (1920).

Prof. Dr. L. Szekeres, Budapest VII. Peterdy u. 12 (Ungarn)

Aus dem Institut für Cellulosechemie mit Holzforschungsstelle
der Technischen Hochschule, Darmstadt

Zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen durch Direktphotometrie im UV-Licht

Bestimmung von Zuckern

Von
Georg Jayme und Herbert Knolle

Mit 12 Textabbildungen, davon 1 farbigen

(Eingegangen am 27. April 1960)

Zur quantitativen Bestimmung von Substanzen auf Papierchromatogrammen kennt man das *Elutionsverfahren* mit anschließender Colorimetrie der zu bestimmenden Stoffe in Lösung, zum anderen das *photometrische* Verfahren, wobei die Intensität der Flecken auf dem Papierchromatogramm direkt gemessen wird. Das letzte Verfahren besitzt

bisher gegenüber dem ersten den Vorteil der Kürze und der Einfachheit in der Ausführung. Die Direktphotometrie kann wiederum auf verschiedenen Wegen erfolgen, und zwar

a) durch *Photometrieren* der von dem Chromatogramm hergestellten photographischen *Negative*, wobei gleichzeitig Leitchromatogramme in etwa gleicher Konzentration an Substanz mit ausgemessen werden (Eingabelungsverfahren)[11];

b) durch *Reflexionsmessung*[3,12];

c) durch *Extinktionsmessung* im durchfallenden Licht[1,7,10].

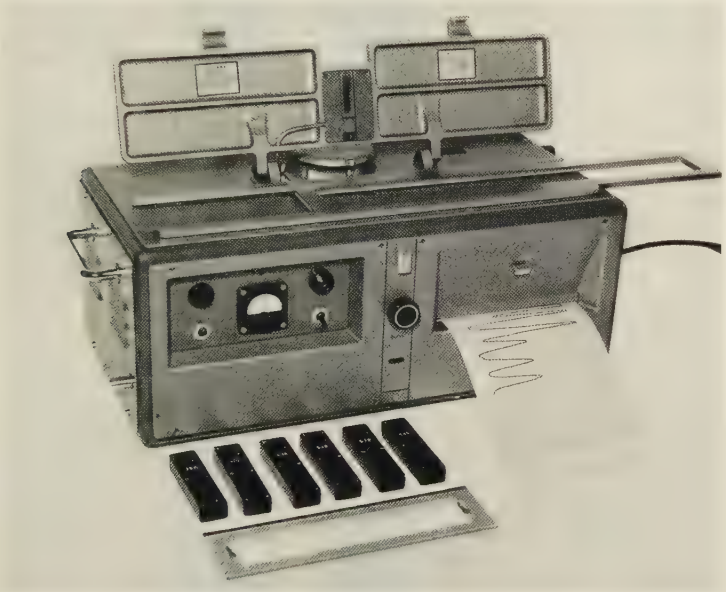


Abb. 1. Automatisches Auswertegerät „Elphor-Integraph"

Es bleibt letzten Endes dem Bearbeiter überlassen, für welche Methode und vor allem für welches aus der Vielzahl der hierfür angebotenen Geräte er sich entscheidet.

Wir verwenden für unsere Untersuchungen bereits seit längerer Zeit den *Elphor Integraph* der Fa. Bender & Hobein, München (Abb. 1), welcher den Vorzug besitzt, daß man die Messungen mit praktisch monochromatischem UV-Licht durchführt. Diese Tatsache ist insofern wichtig, als die beim Entwickeln der Zucker mit aromatischen Aminen gebildeten Farbstoffe ein ganz bestimmtes Absorptionsmaximum im UV-Licht aufweisen (Abb. 2). Dieses Photometer arbeitet nach der 0-Methode, ist also von Spannungsschwankungen weitgehend unabhängig. Als Lichtquelle dient eine Quecksilber-Spektrallampe. Die gewünschte Wellenlänge erhält man durch Einsetzen des passenden Filters. Das transparent gemachte Chromatogramm wird zwischen zwei Glasplatten in den Führungsrahmen des Photometers eingelegt, welcher an seinem unteren Rand eine Millimeter-Einteilung trägt. Das Photometrieren geschieht vollautomatisch, millimeterweise. Die Extinktionskurve wird

trägheitslos und daher mit größtmöglicher Empfindlichkeit aufgezeichnet, während gleichzeitig ein eingebautes Zählwerk die Kurve planimetriert. Überdies kann an das Gerät noch ein Prozentrechner angeschlossen werden, welcher die erhaltenen Werte sofort in Prozenten angibt.

Beim Ausarbeiten der Methode wurde auf die Arbeiten von GRASSMANN u. HANNIG[7] zurückgegriffen, deren diesbezügliche Arbeiten sich

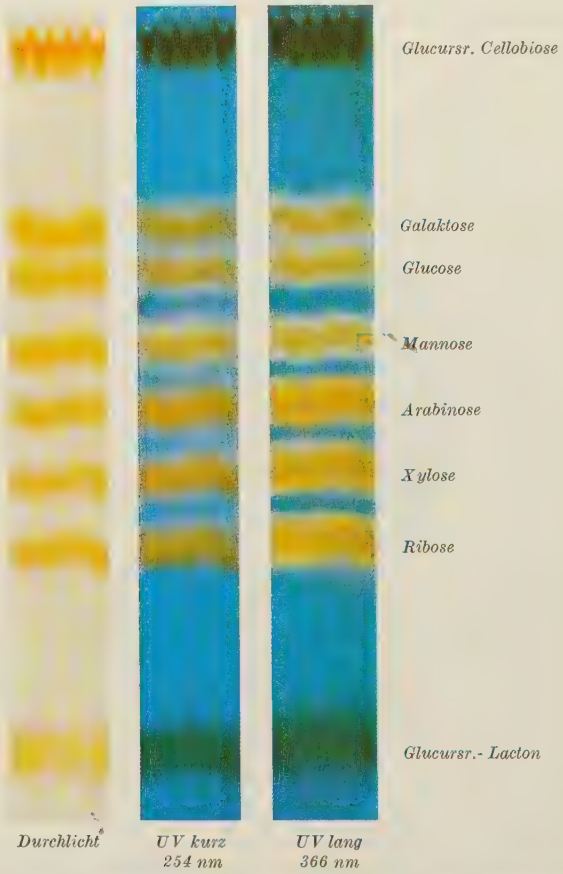


Abb. 2. Chromatogramm eines Zuckergemisches, bei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen. Farbreagens: 2-Amino-diphenyl-hydrogenoxalat

mit der quantitativen Bestimmung von Serumproteinen auf Papier-Elektropherogrammen durch Direktphotometrie befassen. Die für diesen Zweck von den Firmen angebotenen Photometer sind praktisch ausschließlich zur Auswertung von Elektropherogrammen gedacht, bei denen die Substanzen in Form von Bändern anfallen, welche sich über die gesamte Papierbreite erstrecken, während nach dem bei der Herstellung von Papierchromatogrammen üblichen Arbeitsverfahren die

Substanzen in Form von Flecken erhalten werden (Abb. 3). Da der Papierstreifen im Photometer von einem Lichtspalt konstanter Abmessungen millimeterweise abgetastet bzw. durchleuchtet wird, können die Flecken wegen ihrer ungleichmäßigen Substanzverteilung über die Spaltlänge nicht ohne weiteres ausgewertet werden, eine Tatsache, welche sich an Hand einer einfachen Betrachtung[7] leicht einsehen läßt. Verteilt man einen Farbstoff gleichmäßig über die gesamte Streifenbreite b (Abb. 4), und zwar in einer Dichte, daß die Intensität des eingestrahlten Lichtes auf die Hälfte reduziert wird, so errechnet sich die Extinktion E_1 zu

$$E_1 = \log \frac{100}{50} = \log 2 = 0{,}3010. \quad (1)$$

Verteilt man dagegen die gleiche Farbstoffmenge auf die Hälfte der Streifenbreite, b/2, so errechnet sich die Extinktion E_2 zu

$$E_2 = \log \frac{100}{62{,}5} = \log 1{,}6 = 0{,}2041, \quad (2)$$

da jetzt die Hälfte der eingestrahlten Lichtintensität auf 25%, die andere Hälfte aber überhaupt nicht geschwächt wird (bei gleichen Spaltabmessungen). In diesem Falle wird also auf 62,5% der eingestrahlten Lichtintensität reduziert. Dieser am Beispiel eines Extremfalles abgeleitete Fehler wird zu höheren Extinktionen hin größer, d. h. aus der nach dem Lambert-Beerschen Gesetz zu fordernden linearen Abhängigkeit zwischen Extinktion und Substanzmenge wird eine mehr oder weniger stark gekrümmte Kurve.

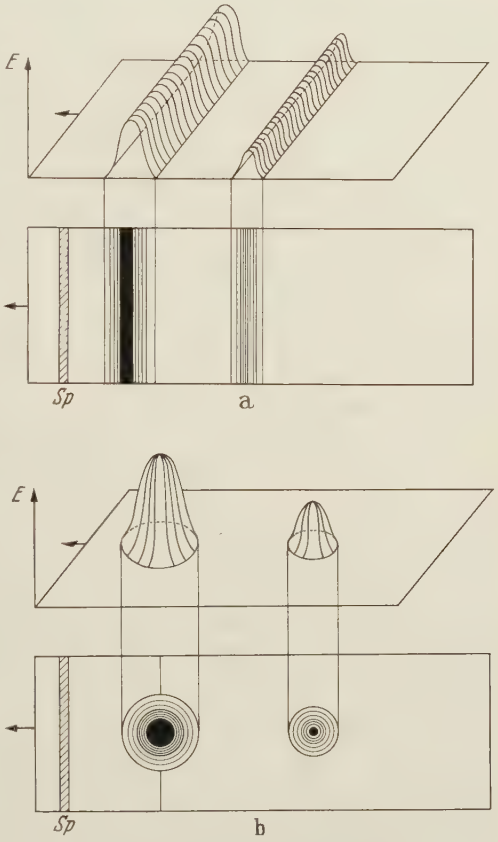


Abb. 3 a u. b. Verteilung der Farbstoffdichte, a bei Elektropherogrammen; b bei Papierchromatogrammen. *Sp* = Spalt

Während nun dieser Fehler bei der Auswertung von Elektropherogrammen wegen der nahezu gleichmäßigen Substanzverteilung über die

Spaltlänge relativ klein ist und daher vernachlässigt werden kann, ist er bei der Ausmessung von Substanz*flecken* auf Papierchromatogrammen ein durchaus zu berücksichtigender Faktor, da einmal die Spaltlänge auf die größte Fleckenbreite eingestellt werden muß, so daß bei kleineren Flecken ein Teil des einfallenden Lichtes ungeschwächt auf die Meßzelle trifft, zum anderen aber auch die Substanzkonzentration über die Spaltlänge in Form einer Gaußschen Kurve nach der Mitte hin zu- und zum Rand hin wieder abnimmt (Abb. 3, S. 87). Fernerhin sei noch erwähnt, daß das Papier örtlich Inhomogenitäten aufweist, welche sich durch einen veränderlichen Streulichtfaktor bemerkbar machen, wenn man an verschiedenen Stellen mißt. Es ist daher anzustreben, die Messungen

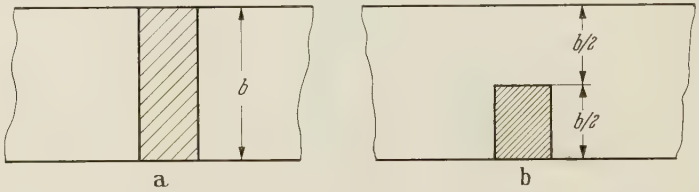


Abb. 4 a u. b. Abhängigkeit der gemessenen Extinktion von der Verteilung des Farbstoffes über die Breite des Streifens (nach[7])

mit möglichst großen Spaltlängen und somit auf möglichst breiten Papierstreifen auszuführen, da sich in diesem Falle die Streulichtunterschiede über die Spaltlänge addieren und somit weitgehend aufheben. Diese Voraussetzung ist bei Elektropherogrammen von vornherein gegeben.

Der aus den oben beschriebenen Überlegungen zu ziehende Schluß ist also, daß man bei der photometrischen Auswertung von Substanz*flecken* auf Papierchromatogrammen keine reproduzierbaren Eichkurven $E = f(c)$, ob linear oder gebogen, erhalten kann, eine Tatsache, die durch die Praxis bewiesen wird. Um dieses Ziel zu erreichen, muß man das papierchromatographische Verfahren so ändern, daß hier ähnlich wie bei den Elektropherogrammen die Substanzen sich *bänderförmig* trennen. Das Lambert-Beersche Gesetz behält in etwas abgeänderter Form grundsätzlich seine Gültigkeit auch bei der Photometrie von Farbstoffen auf Papieren (allgemein: Folien) geringer Schichtdicke. Ersetzt man die Konzentration c durch die je Volumen v gelöste Gewichtsmenge a, $c = a/v$, so gilt für planparallele Küvetten und somit auch für Folien $v = f \cdot d$, wobei mit f die von dem Farbstoff belegte Fläche bezeichnet ist, die Beziehung

$$E = \log \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot d = k \cdot \frac{a}{f \cdot d} \cdot d$$

und somit

$$E = \log \frac{I_0}{I} = k \cdot \frac{a}{f}. \qquad (3)$$

Die Extinktion ist hier also eine lineare Funktion der Farbstoffdichte a/f.

Außer der obengenannten ergeben sich weitere Abweichungen von diesem Gesetz durch folgende Faktoren:

1. Wenn man mit nicht monochromatischem Licht einstrahlt, da die Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge abhängig sind.

2. Bei Verwendung von nicht transparenten Folien wie Papier. In diesem Fall erfolgt eine Lichtschwächung nicht nur durch Absorption, sondern auch durch Streuung an der Faser. Man kann diesen Faktor weitgehend ausschalten, indem man das Papier mit einer Flüssigkeit von geeignetem Brechungsindex ($n_{D,20°} = 1{,}53$) transparent macht. Eine ideale Transparenz ist jedoch auf Grund der Doppelbrechung der Cellulosefaser nicht zu erreichen. Abb. 5 zeigt die Extinktionskurven gleicher Substanzen einmal am transparenten (a) und zum anderen am nicht transparenten (b) Papierstreifen[7]. Der Streueffekt am nicht transparenten Papier führt zu einer starken Verzerrung der Kurve und zwar so, daß die kleinen Fraktionen zu hoch und die großen Fraktionen zu niedrig gemessen werden. Hinzu kommt, daß die Streueffekte selbst innerhalb des gleichen Papierstreifens stark schwanken und somit nicht reproduzierbar sind. Es ist aus diesem Grunde auch wenig sinnvoll, durch Auftragen der Extinktion E gegen $\sqrt{c}$ eine lineare Abhängigkeit zwischen diesen beiden Größen herbeizuführen, wie es Albers u. Freiskorn[1] vorschlagen, da der Streulichtfehler durch diese Manipulation keinesfalls eliminiert sondern mit übernommen wird.

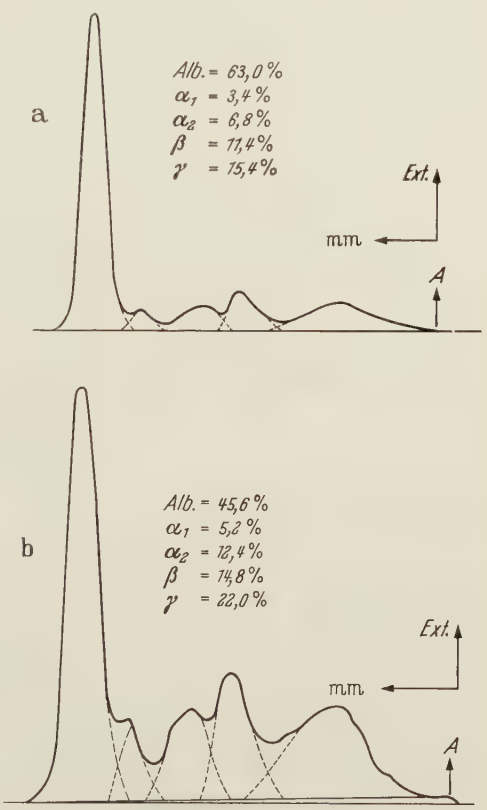


Abb. 5. Extinktionskurve von elektrophoretisch getrennten Serumproteinen a am transparent gemachten und b am nicht transparent gemachten Streifen (Alb. = Albumin, α_1, α_2, β, γ = Globuline) (nach[7])

3. Erfahrungsgemäß treten weiterhin Abweichungen von der Linearität des Lambert-Beerschen Gesetzes bei Konzentrationsüberladungen auf, d. h., wenn die Farbstoffdichte pro Flächeneinheit zu groß wird. In solchen Fällen erhielten wir mit dem „Elphor-Integraph" „Sattelkurven" (Abb. 11).

4. Nichtlinearität resultiert fernerhin bei farblosen Substanzen, welche durch nachfolgendes Besprühen mit einem spezifischen Reagens in Farbstoffe umgewandelt werden, aus dem chemischen Verhalten der Reaktionspartner, gegebenenfalls auch

aus deren Wechselwirkung mit der Cellulose. Daß die Farbstoffe auf dem Papier mit denen in Lösung optisch nicht identisch sind, hat offenbar auf die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes keinen Einfluß.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das papierchromatographische Verfahren so zu modifizieren, daß im Endeffekt die oben beschriebenen Ungenauigkeitsfaktoren weitgehend eliminiert werden, bzw. daß sie in reproduzierbaren Grenzen gehalten werden. Dementsprechend wurde als erstes die Auftragstechnik so geändert, daß die Substanzen sich wie bei der Elektrophorese *bänderförmig* trennen, d.h., daß über die Spaltlänge eine gleichmäßige Substanzkonzentration erhalten wird.

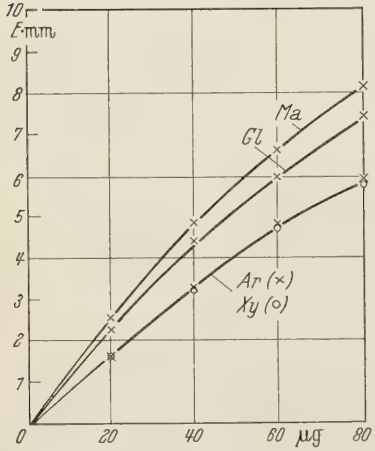


Abb. 6. Eichkurven: *Ma* Mannose, *Gl* Glucose, *Ar* Arabinose, *Xy* Xylose. Elphor-Integraph; Papier: Schl. & Sch. 2045aM; Filter: 400 nm; Spalt: 2 mm; Streifenbreite: 40 mm

Zu diesem Zweck führten wir die papierchromatographischen Trennungen anfangs an 12 mm breiten *Streifen* durch, wobei sich die Substanzen bänderförmig über die gesamte Streifenbreite verteilten. Inzwischen wurden die Papiere in der Gleichmäßigkeit der Herstellung so weit verfeinert, daß wir auf eine Streifenbreite von 40 mm übergehen konnten und somit die gesamte Spaltlänge des Photometers ausnutzen konnten. Es handelt sich hierbei um die Papiersorten 2045aM von Schl. & Sch. und „Ederol 207" der Fa. Binzer. Letztgenanntes zeichnet sich durch eine hohe Gleichmäßigkeit aus. Ferner besitzt es als mittelschnell saugendes Papier bei wesentlich kürzerer Laufzeit die gleiche Trennschärfe wie das erstgenannte langsam saugende Papier. Monochromatisches Licht ist durch strenge Filterkombinationen des „Elphor-Integraphen" gewährleistet. Als Tranparenzflüssigkeit verwendeten wir anfangs eine Lösung von 5 g Polystyrol in 100 g Monochlorbenzol, neuerdings verwenden wir für diesen Zweck Salicylsäuremethylester. Um Konzentrationsüberladungen zu vermeiden, werden die Auftragsmengen so bemessen, daß die Werte 80 μg nicht überschreiten, d. h., für die jeweils zu bestimmende Substanz wird ein eigenes Chromatogramm im entsprechenden Konzentrationsbereich angefertigt. Die Farbreaktion zum Sichtbarmachen der Substanzen wurde so abgestimmt, daß ein reproduzierbares Reaktionsgleichgewicht erhalten wird.

Die Berücksichtigung aller Faktoren ermöglichte es also, für die zu bestimmenden Substanzen Eichkurven anzulegen. Zu diesem Zweck wurden die Reinsubstanzen im Bereich von 10—100 μg papierchromatographisch aufgetrennt und deren Extinktion gemessen. Es resultierten schwach gebogene Eichkurven (Abb. 6), die in jedem Fall mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ reproduzierbar waren. So wurden Eichkurven für die Zucker Glucose, Mannose, Arabinose und Xylose aufgestellt. Es ergab sich, daß die Extinktionswerte der beiden Pentosen Arabinose

und Xylose gleich waren, während die der beiden Hexosen Glucose und Mannose um etwa 10% differierten. Wenn man die Farbreaktion mit 2-Aminodiphenyl-hydrogenoxalat in Lösung durchführt, so zeigt sich, daß auch die Hexosen gleiche Werte ergeben. Der Unterschied der Extinktionswerte der Hexosen auf dem Papierchromatogramm und in Lösung ergibt sich daraus, daß die Reaktionsdauer zum vollständigen Durchreagieren etwa 50 min beträgt (Abb. 7)[14]. Diese Reaktionsdauer läßt sich auf dem Papierchromatogramm nicht verwirklichen, da sich hierbei auch die Cellulose in unkontrollierbarer Weise anfärbt. Die

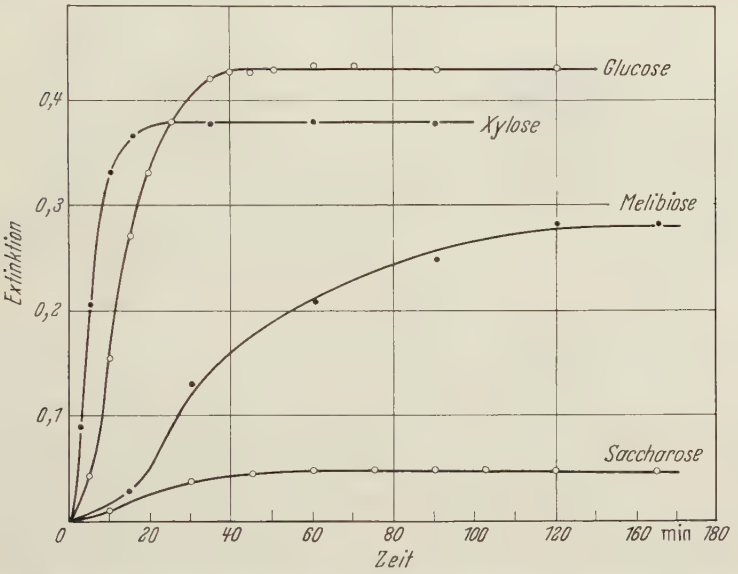


Abb. 7. Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Reaktionsdauer. Farbreagens: 2-Aminodiphenyl (nach [14])

Reaktionsdauer muß aus diesem Grunde auf höchstens 10 min reduziert werden, wobei man in Kauf nehmen muß, daß die Reaktion nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht geht, welches jedoch immer reproduzierbar ist. Die Reaktionsdauer für die Pentosen ist wesentlich kürzer, so daß diese in der angegebenen Zeit durchreagiert haben und somit gleiche Extinktionswerte ergeben. Das Absorptionsmaximum des bei der Reaktion von 2-Aminodiphenyl-hydrogenoxalat mit Zucker gebildeten Farbstoffs liegt bei 380 nm.

Die Messung im „Elphor-Integraph" wurde mit dem Filter 400 nm ausgeführt, wobei eine Spaltbreite von 2 mm verwendet wurde. Das Filter 380 nm ist vorerst nicht erhältlich, während für das Filter 366 nm, welches besonders für Pentosen geeignet ist, die Empfindlichkeit des Gerätes zu gering ist. Die bei der Papierchromatographie praktisch nicht zu vermeidenden Randstörungen, welche ebenfalls

eine Fehlerquelle sein können, machen sich bei der Auswertung im „Elphor-Integraph" nicht bemerkbar, da durch den Führungsrahmen 3 mm vom Rand abgedeckt werden.

Falls man, wie es in der Praxis sehr häufig vorkommt, auf demselben Chromatogramm sehr starke Fraktionen neben sehr schwachen bestimmen muß (in unserem Falle große Mengen Glucose neben kleinen Mengen Mannose und Xylose [Abb. 8] im Totalhydrolysat eines hochgebleichten Kunstseidezellstoffes), kann man sich so helfen, daß zusätzlich bekannte Mengen der kleinen Fraktionen aufgetragen werden, so daß das Mengenverhältnis zwischen großer und kleiner Fraktion um etwa eine Zehnerpotenz verringert wird. Zweckmäßigerweise wird für jede Fraktion ein

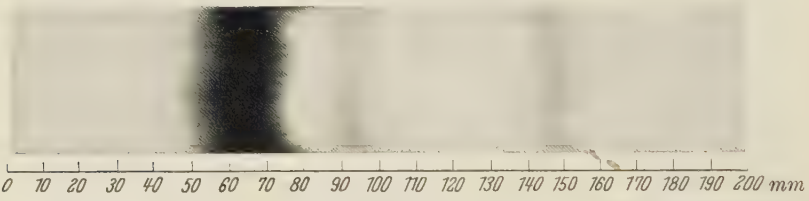


Abb. 8. Chromatogramm eines Zellstoffhydrolysates, eingebettet in den Führungsrahmen des Photometers

gesondertes Chromatogramm angefertigt und zwar bezüglich der Auftragsmenge so, daß der jeweils zu erwartende Wert in der Mitte der Eichkurven liegt. Die Menge zusätzlich aufgetragener Reinsubstanz wird nach der Auswertung vom Meßwert wieder abgezogen. Für die Auswertung kleinster Substanzmengen (bei Zuckern im Bereich von etwa 5—30 μg) empfiehlt es sich, zu schmalen Papierstreifen überzugehen, wobei als untere Grenze die Breite gilt, bei der sich die Inhomogenitäten des Papieres noch nicht auf die Meßgenauigkeit auswirken. Diese Grenze liegt bei etwa 20 mm. Wir chromatographieren zu diesem Zweck an 25 mm breiten Streifen. Entsprechend Gl. (1) erhöht sich die gemessene Extinktion der gleichen Farbstoffmenge am schmalen Streifen, unter der Annahme, daß die Lichtintensität durch die zu messende Fraktion am 40 mm breiten Streifen auf die Hälfte reduziert wird, wie folgt:

$$\begin{aligned} &40 \text{ mm Streifenbreite: } E_1 = \log 100/50 \;\; = \log 2 = 0{,}3010 \\ &20 \text{ mm Streifenbreite: } E_2 = \log 50/12{,}5 = \log 4 = 0{,}6020 \end{aligned} \qquad (4)$$

E_2 ist also doppelt so hoch wie E_1, was durch das Experiment bewiesen wird. Beim Übergang auf schmalere Papierstreifen wird also eine Empfindlichkeitssteigerung infolge Erhöhung der Farbstoffdichte erreicht. Der Wert für die maximal auszuwertende Substanzmenge liegt hier natürlich um etwa die Hälfte niedriger als bei breiten Streifen. Damit ist also die Leistungsfähigkeit jedes der beiden Verfahren streng eingegrenzt.

Für die Bestimmung großer Substanzmengen wird man vorzugsweise an breiten Streifen arbeiten, während sich für die Auswertung kleinster Mengen schmale Streifen besser eignen.

Falls sich auf dem Papierchromatogramm zwei Fraktionen überlappen, führt man die Messung bis zum Minimum zwischen beiden Fraktionen durch, ohne hierbei einen größeren Fehler zu begehen (Abb. 11, S. 98).

Falls man sich das Aufstellen von Eichkurven ersparen will, muß man die quantitative Bestimmung einer unbekannten Substanzmenge nach dem „Eingabelungsverfahren" durchführen. Dabei ist es auch nicht nötig, das Papier vor der Messung transparent zu machen. In diesem Falle werden Leitchromatogramme mit ausgewertet, welche in ihren Substanzkonzentrationen etwa dem Chromatogramm mit der unbekannten Substanzmenge entsprechen. Hierbei ist grundsätzlich zu beachten, daß das Papier für die Leitchromatogramme und das Hauptchromatogramm aus demselben Papierbogen stammt, da die Struktur innerhalb eines größeren Bogens nicht so stark differiert wie bei zwei verschiedenen Bogen. Außerdem müssen die Chromatogramme immer gleichzeitig der Farbreaktion unterworfen werden. Die Konzentrationen auf den Leitchromatogrammen sind so zu bemessen, daß deren Werte den unbekannten Wert von beiden Seiten eingrenzen. Man erhält auch in diesem Fall eine „Eichkurve", aus der sich der unbekannte Wert ermitteln läßt.

Im folgenden sei als Beispiel für eine quantitative papierchromatographische Analyse nach dem oben angegebenen Verfahren die Bestimmung der Zuckerkomponenten in einem Zellstoffhydrolysat gegeben. Zu diesem Zweck wird der Zellstoff in einer Condux- bzw. Wiley-Mühle fein gemahlen. 100 mg davon werden in 4% Stoffdichte mit 1 ml 72%iger eisgekühlter Schwefelsäure versetzt, mit einem Glasstab gut durchgeknetet und 6 Std, oder besser über Nacht, bei 0° C stehen gelassen. Anschließend wird mit dem gleichen Volumen 25%iger Schwefelsäure verdünnt und die Mischung 2 Std in einen Thermostaten von 50° C gestellt. Danach wird die Mischung abgekühlt und mit Eiswasser so weit verdünnt, daß die Säurekonzentration 3,5% beträgt. Zum Schluß wird das Hydrolysat 1 Std am Rückfluß gekocht. Diese Totalhydrolyse nach JAYME-DERST[4] gewährleistet einen äußerst schonenden Abbau der Cellulose. Der wesentliche Vorteil gegenüber anderen Hydrolysemethoden ist der, daß in der zweiten Stufe nicht mit *Wasser*, sondern mit schwacher *Säure* verdünnt wird. Die Wärmetönung ist dadurch wesentlich geringer und es können keine lokalen Überhitzungen auftreten, die bei einem Verdünnen mit Wasser auch bei starker Kühlung unvermeidbar sind.

Das Hydrolysat wird mit dem Anionenaustauscher IR-45 neutralisiert, welcher schwach basischen Charakter hat. Ein Neutralisieren mit Bariumcarbonat ist auf jeden Fall zu vermeiden, um eine Epimerisierung der Glucose zu Mannose zu verhindern; diese tritt leicht ein, da auf Grund der Stellung der OH-Gruppen die Mannose sehr leicht zur Komplexbildung mit Erdalkaliionen neigt. Der Anionenaustauscher wird solange mit destilliertem Wasser nachgewaschen, bis eine Prüfung mit Anthron auf Zucker negativ ausfällt. Das resultierende Flüssigkeitsvolumen wird in einem Rotationsverdampfer auf 5 ml eingeengt. Hiervon werden 10 μl auf das Papierchromatogramm aufgetragen.

Um ein Maximum an Trennschärfe zu erzielen, wird das Chromatographiepapier nach JAYME u. KNOLLE[9] mit einer Phosphatlösung imprägniert. Zu diesem Zweck löst man 17,9 g Dinatriumhydrogenphosphat $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, Merck, und 5,5 g 89 Gew.-%ige Phosphorsäure, Merck, in 1000 ml Wasser. Die Lösung hat einen p_H-Wert von etwa 5. Gleichermaßen eignet sich auch eine 0,1 m Lösung von Natriumdihydrogenphosphat $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, Merck, (15,6 g/1000 ml). Der p_H-Wert dieser Lösung beträgt etwa 4,5. Grundsätzlich eignen sich auch andere Salze zum Imprägnieren wie z. B. Natriumsulfit. Man bewirkt mit einer Salzimprägnierung eine Änderung der Unterphase und somit eine Änderung der Verteilungskoeffizienten α der zu trennenden Substanzen. Man muß nur beachten, daß die Konzentration der zum Imprägnieren verwendeten Lösung 0,1 m nicht übersteigt.

Von dieser Lösung gibt man etwa 100 ml in eine Kunststoffschale und zieht den zu imprägnierenden Papierbogen langsam durch die Lösung. Da diese dabei rasch an Ionen verarmt, muß sie für jeden Papierbogen erneuert werden. Die Papiere werden anschließend an einer Leine an der Luft oder bei mäßiger Temperatur (bis 50° C) im Trockenschrank getrocknet. Aus dem trockenen Bogen werden mit einer 40 (25) mm breiten Metallschiene mit einer Rasierklinge genau 40 (25) mm breite Streifen herausgeschnitten, und zwar senkrecht zur Maschinenrichtung, um eine gute Trennschärfe zu erhalten. Diese Richtung muß immer eingehalten werden. Die Streifen werden an ihrem unteren Ende ausgezackt, damit beim Entwickeln das Fließmittel gleichmäßig abtropfen kann. So werden Verzerrungen durch Strömungserscheinungen vermieden. Auf den Streifen werden eine Startlinie und darauf in gleichmäßigem Abstand zehn Startpunkte markiert.

Nachdem man sich durch ein rein qualitatives Papierchromatogramm über die ungefähren Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Fraktionen informiert hat, wird die zu analysierende Lösung auf dem Papierchromatogramm mit Hilfe einer „Agla-Spritze" gleichmäßig über die zehn Startpunkte verteilt aufgetragen. Die Auftragsmenge richtet sich dabei nach der Konzentration der jeweils zu bestimmenden Fraktion. Es werden zweckmäßig für jede Fraktion fünf Chromatogramme angefertigt, um möglichst viele Meßwerte zu erhalten. Die Chromatogramme werden nach der absteigenden Methode in Glaskammern mit dem Fließmittel Butanol-Aceton-Wasser (40:50:10 v/v) entwickelt. Um Laufunterschiede weitgehend auszuschalten, werden die Kammern bei einer konstanten Temperatur gehalten. Die Laufzeit richtet sich nach der Art des Chromatographiepapieres und nach konstruktiven Merkmalen der Kammern. Von besonderem Einfluß ist hierbei der Abstand zwischen Trog und Auflagestab. Je größer der Abstand, um so kleiner ist die Sauggeschwindigkeit, was einer Verlängerung der Laufzeit gleichkommt. Bei Durchlaufchromatogrammen hat auch die effektive Streifenlänge einen, wenn auch geringen, Einfluß auf die Sauggeschwindigkeit und damit auf die Laufzeit für eine genügend scharfe Trennung der einzelnen Fraktionen. Es ist also in jedem Falle darauf zu achten, daß diese Faktoren konstant gehalten werden. Die günstigste Laufdauer ist, den jeweils gegebenen Bedingungen entsprechend, in Vorversuchen einmal zu ermitteln.

Nach dem Entwickeln werden die Chromatogramme an der Luft getrocknet. Als Farbreagens für die auf dem Papierchromatogramm getrennten Zucker dient eine Lösung von 1,69 g 2-Aminodiphenyl, welches durch Vakuumdestillation gereinigt wurde, und 1,26 g Oxalsäuredihydrat in 90 ml Aceton und 10 ml Wasser[6]. Das Amin kann man sich leicht selbst herstellen, indem man Diphenyl mit rauchender Salpetersäure in Eisessig zu 2-Nitrodiphenyl umsetzt[2] und dieses mit Zinn und Eisessig[8] oder mit Zinnchlorür und Salzsäure[5] reduziert. Die Reinigung geschieht, wie bereits erwähnt, durch Vakuumdestillation. An dieser Stelle sei darauf

hingewiesen, daß sämtliche Arbeiten mit diesem Reagens unter Beachtung strenger Schutzmaßnahmen, wie gut ziehender geschlossener Abzug (Abb. 9), Gummihandschuhe und eventuell Atemschutzmaske, durchgeführt werden, da diese Substanz (in etwas geringerem Ausmaß auch alle übrigen aromatischen Amine) starke cancerogene Wirkung besitzt.

Mit der Lösung von 2-Aminodiphenyl-hydrogenoxalat in Aceton werden die Chromatogramme, nachdem sie auf einen Rahmen gespannt wurden, zweimal im

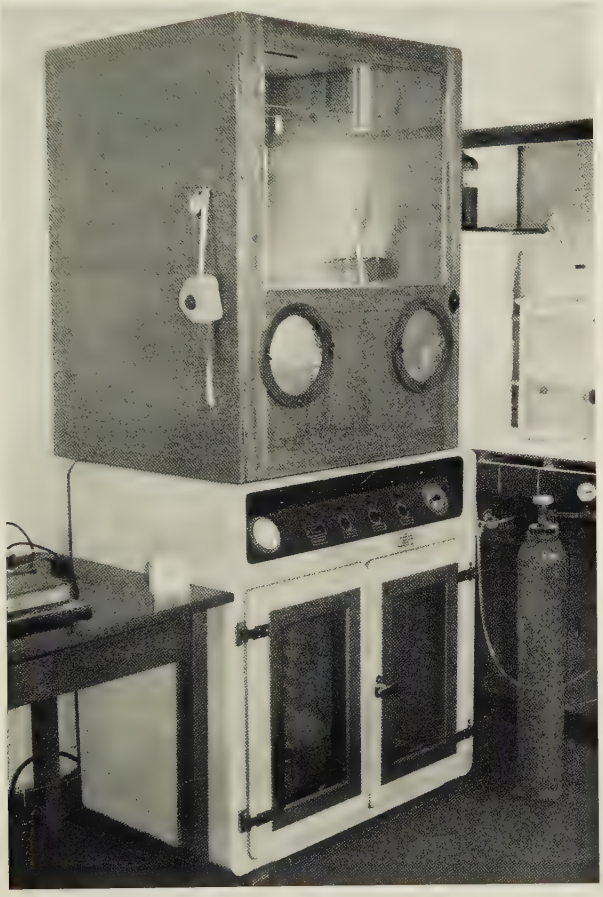


Abb. 9. Abzug zum Besprühen und Umlufttrockenschrank

Abstand von 5 min in waagerechter Lage gleichmäßig besprüht, letzteres deshalb, damit eine einseitige Anreicherung des Farbreagenses auf dem Papier vermieden wird. Nach dem letzten Besprühen wartet man 10 min und führt anschließend die Farbreaktion in einem auf 100° C eingestellten Umlufttrockenschrank aus. Nach 10 min werden die Chromatogramme aus dem Schrank herausgenommen und sofort durch Besprühen mit Salicylsäuremethylester, reinst $n_{D,20°} = 1{,}53$, transparent gemacht. Auch bei diesem Arbeitsgang bleiben die Chromatogramme in waagerechter

Lage. Sie sind damit gleichzeitig auch konserviert und können sich nicht mehr durch nachträgliche Einwirkung von Luftsauerstoff verfärben, was für die nachfolgende Messung wichtig ist. Nach dem Besprühen mit Transparenzmittel werden die Chromatogramme in einem passenden, allseits geschlossenen Glasrohr mindestens 15 min evakuiert (Abb. 10), um die zwischen den Fasern eingeschlossene

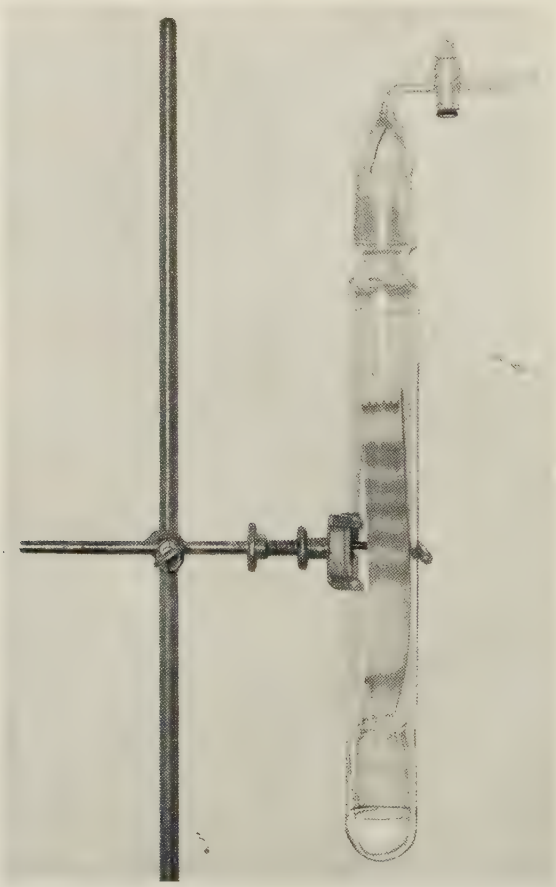


Abb. 10. Apparatur zum Evakuieren der mit Transparenzflüssigkeit besprühten Chromatogramme

Luft zu entfernen. Damit ist die Präparation für die eigentliche Messung beendet. Jedes einzelne Chromatogramm wird nun blasenfrei zwischen die beiden Glasplatten des Führungsrahmens eingebettet und zwar so, daß die erste Fraktion in Richtung des Anfangs der Millimeterteilung auf dem Führungsrahmen zeigt (Abb. 8, S. 92), d. h., es wird in Laufrichtung des Chromatogramms photometriert. Bevor man mit der Messung beginnt, muß das Photometer 15 min eingebrannt sein. Ferner muß man nach Einsetzen des Führungsrahmens etwa 5 min warten, bis dieser zusammen mit dem Chromatogramm die Betriebstemperatur des Gerätes angenommen hat, da sich der Brechungsindex mit der Temperatur ändert.

Das Photometrieren geschieht nun wie folgt. Das Registrierpapier (Millimeterpapier) wird in das Photometer eingelegt. Mit Hilfe des Kompensators wird der Papieruntergrund *vor* der ersten Fraktion durch Mitteln einer Strecke von 1—2 cm möglichst genau eliminiert. Dann läßt man das Chromatogramm einmal durchlaufen, wobei das Gerät die Extinktionskurve aufzeichnet.

Anfang und Ende jeder einzelnen Fraktion wird nun vom Registrierpapier auf die Millimetereinteilung des Führungsrahmens übertragen. Nachdem man das Zählwerk auf 0 gestellt hat, erfolgt die eigentliche Messung jeder Fraktion. Man richtet sich dabei genau nach den auf dem Führungsrahmen übertragenen Markierungen. Falls sich zwei Fraktionen überschneiden, photometriert man bis zum Minimum. Chromatogramme, deren Papieruntergrund vor der ersten und nach der letzten Fraktion große Unterschiede aufweist, werden besser nicht ausgewertet, da diese fehlerhafte Werte ergeben können. Es empfiehlt sich daher, von der zu untersuchenden Substanz mehrere Chromatogramme, möglichst mit verschiedenen Konzentrationen, aufzutragen und auszuwerten. Von den erhaltenen Werten, welche durchschnittlich um 1% differieren, nimmt man den Mittelwert. Mit den Photometerwerten kann man aus den Eichkurven die Substanzmengen ermitteln.

Diese Werte bedürfen allerdings noch einer zweimaligen Korrektur. Einmal bewirkt auch die mildeste Totalhydrolyse eine merkliche Zersetzung der Zucker[13], besonders der Pentosen und von diesen in erhöhtem Maße der Arabinose. Für diesen Substanzverlust läßt sich allerdings ein genauer Korrekturfaktor nur schwierig ermitteln. Einen Annäherungswert erhält man, wenn man die bei der Hydrolyse entstehenden Endprodukte (hier also die monomeren Zucker) als Reinsubstanzen einer Scheinhydrolyse unterwirft und die hierbei eintretenden Substanzverluste nach dem oben beschriebenen Verfahren quantitativ papierchromatographisch bestimmt. Diese betragen im Mittel für Pentosen 10%, für Hexosen 4%. Man kann allerdings diese Werte nicht unmittelbar auf eine Totalhydrolyse von Cellulose übertragen, da man hier vom Polymeren ausgeht, dort aber sogleich von Monomeren. Substanzverluste durch Hydrolyse werden also bei Cellulose wesentlich geringer sein, da die Zersetzung erst bei den Monomeren beginnt. Um genaue Werte zu erhalten, müßte man papierchromatographisch die Abbaugeschwindigkeit der Cellulose (welche ebenfalls von Zellstoff zu Zellstoff differieren dürfte), d. h. das zeitliche Auftreten der Monomeren, ermitteln. Wenn dann weiterhin die Zerfallskonstante der Zucker bekannt ist, lassen sich mit Hilfe eines komplizierten Differentialansatzes die Hydrolyseverluste berechnen. Von den durch Scheinhydrolyse der Monomeren gefundenen Verluste nehmen wir jeweils die Hälfte zur Korrektur, also für Pentosen 5% und für Hexosen 2%.

Ein weiterer Substanzverlust tritt ein, wenn das Hydrolysat einen Anionenaustauscher passiert[15]. Hier kann man den Verlustfaktor allerdings relativ einfach durch Blindversuche ermitteln. Die Verluste richten sich nach Korngröße und vor allem nach Basizität des Austauschers. So kann beispielsweise Amberlite IRA-400 (stark basisch) bis zu 10% an Zuckern zurückhalten. Bei Amberlite IR-4B (schwach basisch) liegen die Werte schon wesentlich niedriger, während Amberlite IR-45 praktisch keine Substanz zurückhält. Bei letzterem erübrigt sich also ein weiterer Korrekturfaktor. Bei den stärker basischen Austauschern kann man sich so helfen, daß man diese nach dem Auswaschen mit Kohlendioxyd sättigt und nochmals nachwäscht. Durch die schwache Säure werden die festgehaltenen Zucker (welche ja ebenfalls schwach sauer sind) verdrängt, ohne daß merkliche Mengen der zur Hydrolyse verwandten Säure wieder ausgewaschen werden.

Falls stark gefärbte Substanzlösungen (z. B. Sulfitablaugen) quantitativ papierchromatographisch analysiert werden sollen, muß man diese vorher entfärben, da sich sonst an den Flecken auf den Chromatogrammen Schwänze ausbilden. Wir

verwenden hierfür den Entfärber Duolite S-30, eine Art Austauscher auf Kunstharzbasis, welcher ebenfalls merkliche Mengen Zucker zurückhält. Daher muß auch hier zum Schluß mit CO_2-gesättigtem Wasser nachgewaschen werden, bis die Probe mit Anthron auf Zucker negativ verläuft.

Als Beispiel sei die quantitative papierchromatographische Bestimmung von Mannan und Xylan in einem hochgebleichten Kunstseidezellstoff angeführt.

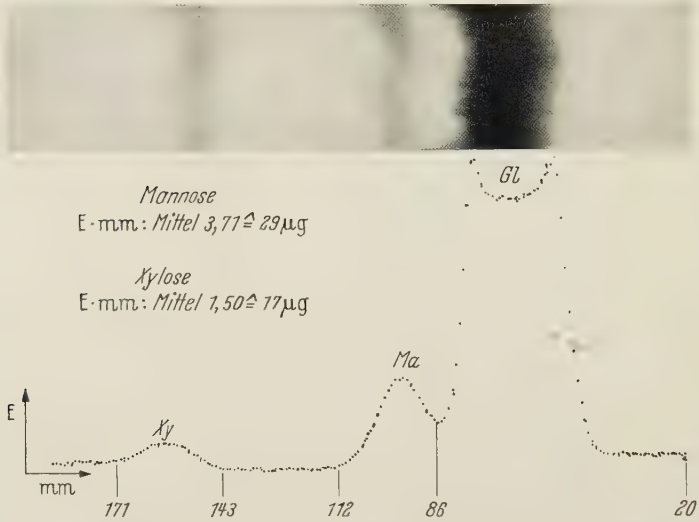


Abb. 11. Chromatogramm eines Zellstoffhydrolysates mit zugehöriger Extinktionskurve

Ausgangsmaterial: Ein Fichten-Kunstseidezellstoff aus Schweden; Einwaage: $E = 1$ g; Endvolumen des eingedampften Hydrolysates: $V = 10$ ml; Auftragsmenge: $v = 0{,}018$ ml.

Extinktion Xylose: 2,40; 2,38; 2,41; 2,39 Mittel: 2,40 = 30 µg;
Extinktion Mannose: 5,84; 5,77; 5,81; 5,79 Mittel: 5,80 = 49 µg.

Die Berechnung des Glykosans erfolgt nach folgender Formel:

$$\%\ \text{Glykosan} = V \cdot A \cdot F \cdot 100/v \cdot E.$$

A = Gefundene Substanzmenge in Gramm; F = Molekulargewichtsverhältnis Anhydrozucker/Zucker.

Danach wird berechnet

$$\%\ \text{Xylan} = \frac{30 \cdot 10^{-6} \cdot 10}{0{,}018 \cdot 1{,}000} \cdot \frac{132}{150} \cdot 100 = 1{,}47;$$

$$\%\ \text{Mannan} = \frac{49 \cdot 10^{-6} \cdot 10}{0{,}018 \cdot 1{,}000} \cdot \frac{162}{180} \cdot 100 = 2{,}45.$$

Nach Einbeziehung des Korrekturfaktors für die Totalhydrolyse erhält man als endgültige Werte:

$$\text{Xylan} = 1{,}54\%; \quad \text{Mannan} = 2{,}50\%.$$

Um eine weitere Kontrolle für dieses Ergebnis zu haben, wurde ein Hydrolysat desselben Zellstoffes nach den aus diesem Beispiel erhaltenen Werten aus Reinsubstanzen zusammengesetzt, papierchromatographisch getrennt und anschließend ausgewertet. Die Testlösung bestand aus 16,7 μg Xylose (entspr. 1,47% Xylan), 27,4 μg Mannose (entspr. 2,47% Mannan) und 1040 μg Glucose (entspr. 93,6% Glucan). Abb. 11 zeigt die erhaltene Extinktionskurve mit dem zugehörigen Chromatogramm. Für die Glucosebestimmung wurde die Lösung verdünnt. Hiervon wurde so viel aufgetragen, daß die Menge dieses Zuckers 41 μg betrug (Abb. 12). Wie aus den Abbildungen ersichtlich, wurden folgende Mengen wiedergefunden: Xylose 17 μg, Mannose 29 μg, Glucose 41 μg. Dazu sei noch bemerkt, daß zum Zeitpunkt der Messung die Aufstellung der Eichkurven bereits länger als $^1/_2$ Jahr zurücklag. Damit ist die gute Reproduzierbarkeit der Werte bewiesen.

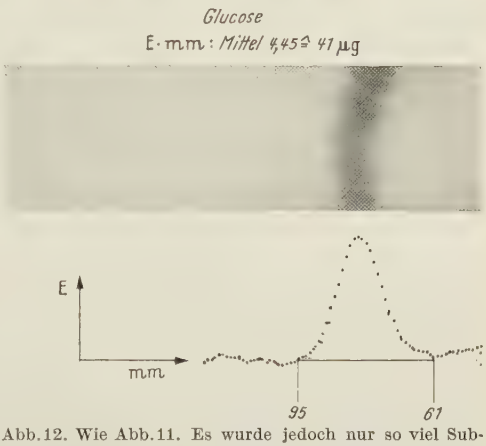


Abb. 12. Wie Abb. 11. Es wurde jedoch nur so viel Substanz aufgetragen, daß der zur Auswertung von Glucose günstigste Konzentrationsbereich erhalten wird. Dadurch treten Mannose und Xylose nicht mehr in Erscheinung

Will man die Chromatogramme längere Zeit aufbewahren, so empfiehlt es sich, diese mit einer Lösung von 5 g Polystyrol in 100 g Monochlorbenzol zu konservieren. Die Chromatogramme werden einfach in diese Lösung eingelegt und anschließend an der Luft getrocknet. Durch den dünnen Polystyrolüberzug sind sie dann gegen Einwirkungen des Luftsauerstoffes geschützt. Da allerdings das Tageslicht ebenfalls Verfärbungen verursachen kann, ist es zweckmäßig, die konservierten Chromatogramme lichtgeschützt aufzubewahren.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur direkten photometrischen Bestimmung von Zuckern, insbesondere von Zuckerbestandteilen in Zellstoffen, auf Papierchromatogrammen beschrieben. Die Trennung erfolgt an phosphatimprägnierten Papieren bestimmter Breite, wobei die Substanzen mit einer Präzisionspipette so aufgetragen werden, daß diese sich bänderförmig unter Ausnutzung der gesamten Streifenbreite trennen. Vor der photometrischen Auswertung werden die Papierchromatogramme transparent gemacht. Die quantitative Bestimmung erfolgt unter Verwendung von vorher aufgestellten Eichkurven. Sie kann aber auch mit Hilfe von Leitchromatogrammen ausgeführt werden.

Für den hydrolytischen Abbau der Zellstoffe wird ein schonendes Hydrolyseverfahren beschrieben. Das Neutralisieren des Hydrolysates erfolgt mit Ionenaustauschern. Die Genauigkeit der Methode beträgt etwa $\pm 3\%$.

Summary

A direct method for photometrically evaluating paper chromatograms used in the determination of sugars and sugar constituents in pulps is described. The sugar mixture is pipetted with a precision pipette onto phosphate impregnated paper strips in such a manner that they form bands upon separation extending across the entire width of the strip. Prior to the photometric evaluation the chromatogram is transparentized. The quantitative determination is effected either by the use of standard curves or with the aid of comparison chromatograms.

For the hydrolytical degradation of the pulp, a moderate hydrolysis method is described. The hydrolysate is neutralized with an ion exchanger. The limit of error of the method is $\pm 3\%$.

Literatur

[1] ALBERS, P., u. R. FREISKORN: Liebigs Ann. Chem. **622**, 150 (1959); vgl. diese Z. **176**, 461 (1960). — [2] BEILSTEIN: Handb. d. organ. Chem. V, S. 582. — [3] BEVENUE, A., u. K. T. WILLIAMS: J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 199 (1959); vgl. diese Z. **171**, 450 (1959/60). — [4] DERST, P.: Dipl.-Arbeit, Darmstadt. — [5] FICHTER, F., u. A. SULZBERGER: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 879 (1904). — [6] GORDON, H. T., W. THORNBURG u. L. N. WERUM: Analyt. Chemistry **28**, 849 (1956); vgl. diese Z. **154**, 377 (1957). — [7] GRASSMANN, W., u. K. HANNIG: Klin. Wschr. **32**, 838 (1954). — [8] HÜBNER, H., u. H. LÜDDENS: Liebigs Ann. Chem. **209**, 351 (1881). — [9] JAYME, G., u. H. KNOLLE: Angew. Chem. **68**, 243 (1956); vgl. diese Z. **154**, 300 (1957). — [10] JAYME, G., H. KNOLLE, H. CHR. KREHBIEL u. U. ZIEMER: in JAYME, G.: 1. EUCEPA-Symposium, Schriften d. Vereins d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker und -Ingenieure **27**, 303 (1958). — [11] JAYME, G., u. K. H. TIEDTKE: Papier **10**, 190 (1956). — [12] KORTÜM, G., u. J. VOGEL: Angew. Chem. **71**, 451 (1959); vgl. diese Z. **175**, 39 (1960). — [13] SAEMAN, J. F., W. E. MOORE, R. L. MITCHELL u. M. A. MILLETT: Tappi **37**, 336 (1954). — [14] TIMELL, T. E., C. P. J. GLAUDEMANS u. A. L. CURRIE: Analyt. Chemistry **28**, 1916 (1956); vgl. diese Z. **158**, 233 (1957). — [15] YORSTON, F. H.: Pulp Paper Mag. Canada **50**, 108 (1949).

Prof. Dr. G. JAYME, Darmstadt, Alexanderstr. 24, Institut für Cellulosechemie an der Technischen Hochschule

---

Aus dem Pharmakologischen Institut der Medizinischen Akademie Magdeburg (Direktor: Prof. Dr. med. H. MATTHIES)

Die Analytik von Saatbeizmitteln auf Phenylquecksilberbrenzcatechinbasis

Von

GUNTER RENTSCH

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 14. Juli 1960)

In der Palette Hg-haltiger Saatbeizmittel nimmt auch in Deutschland das mit mehreren hundert Jato hergestellte Phenylquecksilberbrenzcatechin (PQB) einen beachtlichen Platz ein. Trotz seiner wirtschaftlichen

Bedeutung fehlt es jedoch an einem schnellen, spezifischen Nachweisverfahren. Die Gütekontrolle seitens der Hersteller erfolgt deshalb

Tabelle. *Vergleich von Hg-Gehalt und wirklichem PQB-Anteil in Saatbeizen verschiedener Chargen von Firmen der BRD und DDR*

Nr. der Probe	%Hg	%PQB	Nr. der Probe	%Hg	%PQB
Theorie	51,8	100	8	54,5	9
1	70,3	5	9	52,2	28
2	46,7	10	10	55,8	13
3	53	99	11	56,2	15
4	53,8	16	12	62,2	22
5	51,9	29	13	58,5	29
6	52,6	13	14	56	78
7	54,4	25	15	53	90

allgemein über den Hg-Gehalt des Endprodukts. Leider kann die zwar genaue, aber zeitraubende biologische Prüfung etwa in der Anordnung

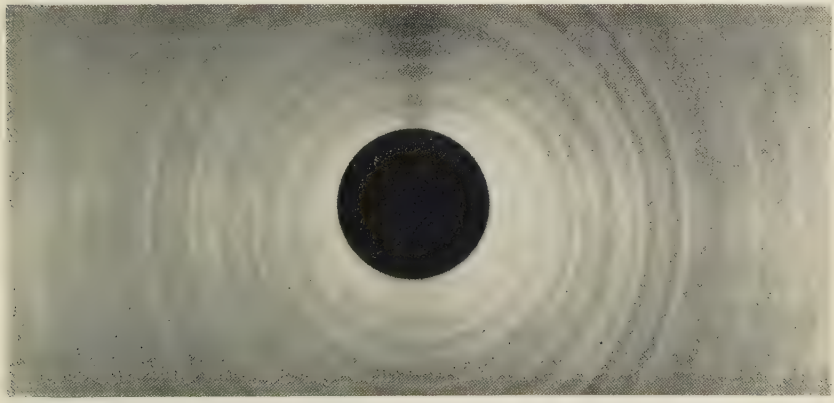


Abb. 1. Debye-Scherrer-Aufnahme von reinstem PQB, FP 155° corr.

nach Gassner[1] nicht in jedem Fall herangezogen werden. Wir haben deshalb die seinerzeit von uns[2] gefundene Farbreaktion des PQB mit 4-Aminoantipyrin auf PQB-haltige Saatbeizmittel ausgedehnt. Damit konnten erstmals die Fehlermöglichkeiten reiner Hg-Bestimmungen als Gütekontrollen für dieses Saatbeizmittel objektiviert werden. Inwieweit dabei Irrtümer unterlaufen können, zeigt obige Tabelle. Darin sind Hg-Gehalt und wirklicher PQB-Anteil gegenübergestellt. Gleichzeitig haben wir Debye-Scherrer-Diagramme der Präparate mit dem von reinstem PQB verglichen. Auch die Röntgenfeinstrukturaufnahmen (Abb. 1 und 2) lassen erkennen, daß vom Hersteller nicht immer

gleichbleibende Erzeugnisse angeboten werden können. Wir möchten daher vorschlagen, daß die staatlichen Kontrollbehörden für die Wirkstoffbestimmung in Saatbeizen auf PQB-Basis in Zukunft die Reaktion mit

Abb. 2. Debye-Scherrer-Aufnahme von PQB-Handelsware, kein FP

4-Aminoantipyrin als verbindlich anerkennen sollten. Für die Gütekontrolle wäre folgender Weg brauchbar:

A. Werkskontrollen an reinem Wirkstoff

1. Man überführt die Substanz bei Zimmertemperatur mit *wenig* 1%iger Natronlauge in ihr Na-Salz und löst das Salz in Wasser.

2. 1 ml dieser PQB-Untersuchungslösung (2—100 μg enthaltend) wird versetzt mit 4 ml 0,2 m Sörensen-Phosphatpuffer p_H 7,6, 0,5 ml Aceton, 0,3 ml 2%iger Lösung von 4-Aminoantipyrin in Wasser und 0,5 ml 2%iger Lösung von Kaliumcyanoferrat(III) in Wasser.

Nach einer Farbentwicklungszeit von 8—12 min wird in der 1 cm-Küvette bei $\lambda = 560$ nm oder im Pulfrich-Photometer mit Filter S 55 = 551 nm die Extinktion bestimmt.

Gleichzeitig wird ein Leerwert angesetzt, der alle Lösungen enhält außer 4-Aminoantipyrin.

Eigenzerfall. Unter den für die Bestimmung gewählten Bedingungen kommt es in geringem Maße zum Auftreten von Antipyrinrot. Weil dieser Farbstoff im verwendeten Wellenbereich ebenfalls erfaßt wird, verschiebt sich die Eichkurve auf der Ordinate. Man vermeidet dies, indem die dem Antipyrinrot zukommende Extinktion gesondert ermittelt wird. Die Meßlösung enthält zu diesem Zweck alle Substanzen mit Ausnahme des PQB-Anteils. Den gefundenen Wert — durchschnittlich 0,185 — kann man dann von der Extinktion der Probe abziehen. Die Eichkurve kann auch ebensogut um den Betrag von 0,185 auf der Ordinate verschoben sein.

Beispiel. Für 50 μg PQB wurde im Vergleich zum Leerwert eine Extinktion von 0,345 ermittelt. Auf das gebildete Antipyrinrot allein entfällt jedoch gegenüber dem Leerwert eine Extinktion von 0,185. Der dem PQB zukommende Wert ist folglich nur 0,345—0,185 = 0,16.

B. Saatbeize, Handelsprodukt

Man schüttelt 10 g Beize 0,5 Std mit 50 ml 1%iger NaOH-Lösung bei Zimmertemperatur, filtriert, versetzt mit Aktivkohle, schüttelt erneut und filtriert wieder. Diese Lösung unterwirft man anschließend einer doppelten Säulenpassage. Etwaige Farbstoffreste werden in einer Aluminiumoxyd-Säule abgetrennt, störende Begleitstoffe hält eine Dowex 50 H^+-Säule zurück (h = 80 mm; ⌀ = 20 mm; Füllgewicht = 16 g). Das Durchgelaufene wird 2mal mit Äther zur Entfernung von vorhandenem Brenzcatechin ausgeschüttelt. In der wäßrigen Phase kann PQB, wie vorstehend beschrieben, bestimmt werden. Der Brenzcatechingehalt kann zusätzlich erfaßt werden. Zu diesem Zweck dampft man den Äther ab, nimmt in Wasser auf und führt mit dieser Lösung die Reaktion wie beim PQB durch. Gemessen wird bei λ = 476 nm oder im Pulfrich-Photometer mit Filter S 50 = 490 nm.

C. Papierchromatographische Untersuchungen

(Prüfung auf Verunreinigung mit Brenzcatechin)

Lösungsmittel. I. Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5). II. 2%ige Trishydroxymethylaminomethanlösung-Eisessig-Wasser (4:1:5). *Technik.* Papier Schl. & Sch. 2043 bm. Sättigungszeit 16 Std; Temperatur 25° C, absteigend.

Abb. 3. Chromatogramm mit Lösungsmittel I. Umzeichnung

Zum Sichtbarmachen der Flecken werden 1%ige Lösungen von Kaliumcyanoferrat(III) und $FeCl_3$ verwendet, die man erst unmittelbar vor dem Besprühen 1:1 mischt. PQB erscheint nach dieser Behandlung, genau wie Brenzcatechin, als tief dunkelblauer Fleck. Wegen der schnellen Bläuung des Gesamtstreifens müssen die Flecken sofort nach dem Färben markiert werden. Abb. 3 zeigt ein Chromatogramm mit Lösungsmittel I.

Substanz	Lösungsmittel	R_f
PQB	I	0,77
	II	0,74
Brenzcatechin	I	0,87
	II	0,76

Phenylquecksilberacetat läuft ebenfalls in I. Es hat darin einen R_f-Wert von 0,45, gibt aber im Gegensatz zu PQB und Brenzcatechin beim Entwickeln meistens einen braunen Fleck.

Literatur

[1] Gassner, G.: Phytopathol. Z. **17**, 1 (1951). — [2] Rentsch, G.: Bericht über die Tagung Analytische Chemie vom 4.—7. 11. 1959 in Leipzig. Akademieverlag Berlin 1960.

Dr. Dr. Gunter Rentsch, Pharmakologisches Institut der Medizinischen Akademie, Magdeburg, Leipziger Straße 44

Eine neue Methode zur Ermittlung der Zusammensetzung schwacher Komplexe

Von
E. Asmus

Unter experimenteller Mitarbeit von
U. Hinz, K. Ohls und W. Richly

Mit 11 Textabbildungen

(Eingegangen am 18. Juli 1960)

Die Ermittlung der Zusammensetzung eines Komplexes AB_n, wobei n eine ganze Zahl oder auch ein Bruch sein kann, ist eine häufig wiederkehrende Aufgabe, mit der sich bereits zahlreiche Autoren theoretisch und experimentell beschäftigt haben.

Das am meisten angewandte und schon als klassisch zu bezeichnende Verfahren ist die auf dem Prinzip der stetigen Veränderung beruhende Methode von Job[8,16]. Hierbei werden gleichmolare Lösungen der beiden komplexbildenden Komponenten so vermischt, daß unabhängig vom Mischungsverhältnis p das Gesamtvolumen konstant bleibt. Beobachtet wird eine der Menge des gebildeten Komplexes proportionale Größe G, — sehr oft die Extinktion oder der Extinktionsmodul bei einer bestimmten Wellenlänge —, die ihren größten Wert dann erreicht, wenn das Mischungsverhältnis der beiden Lösungen gerade $1:n$ ist.

Eine Variante der Job-Methode ist die „slope ratio"-Methode von Harvey u. Manning[6]. Für den Fall, daß sich mehrere Komplexe gleichzeitig bilden, wurde die Job-Methode von Vosburgh u. Cooper[17] modifiziert. Cooper u. Hibbits[3a] sowie Mandel u. Depommier[11a] untersuchten Fälle, bei denen eine der beiden komplexbildenden Komponenten bei der Meßwellenlänge selbst absorbiert. Ferner sind zu erwähnen die Methode von Molland[12], die mathematisch äquivalenten Verfahren von Bent u. French[3] sowie von Edmonds u. Birnbaum[4] und schließlich die neuerdings oft angewandte „molar ratio"-Methode von Yoe u. Jones[19], bei der zu einer gleichbleibenden Menge der Komponente A wachsende Mengen B zugesetzt werden und eine der gebildeten Komplexmenge proportionale Größe beobachtet wird.

Allen Verfahren ist gemeinsam, daß die Konzentrationen der zur Ausbildung des Komplexes vermischten Lösungen bekannt sein müssen.

Wie bereits oben erwähnt, erfreut sich die Methode von Job der größten Beliebtheit. Sie liefert im Idealfalle der Ausbildung eines einzigen

Komplexes mit sehr großer Beständigkeitskonstante auch ausgezeichnete Resultate. In diesem sehr seltenen Falle besteht die Job-Kurve $G = f(p)$ aus zwei Geradenstücken, die sich in einem Punkte schneiden. Die Abszisse des Schnittpunktes gibt die Zusammensetzung des Komplexes an. Ein Beispiel für einen solchen Fall zeigt Abb. 1. Sie stellt den Verlauf der Job-Geraden beim Komplex $[FeDip_3]^{2+}$ (Dip = α,α'-

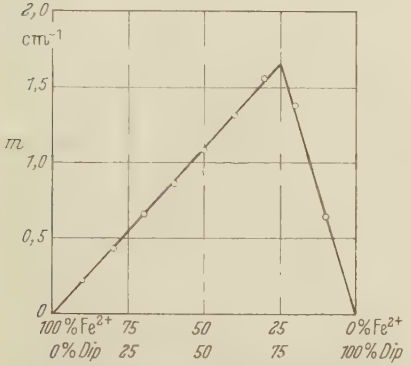


Abb. 1. Bestätigung der Zusammensetzung des Komplexes $[FeDip_3]^{2+}$ mit Hilfe der Job-Methode

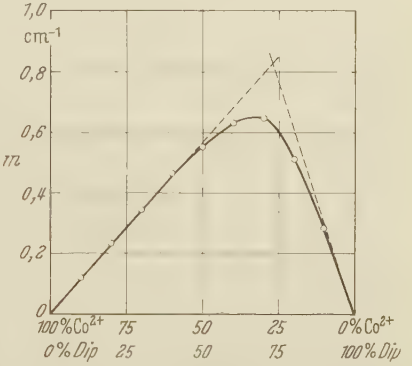


Abb. 2. Job-Kurve bei Mischungen gleichmolarer Co^{2+}- und α,α'-Dipyridyl-Lösungen

Dipyridyl) dar, gemessen bei der Wellenlänge $\lambda = 298$ nm. Die Zusammensetzung 1:3 kann am Schnittpunkt der Geraden tadellos abgelesen werden.

Bei Komplexen mit größerer Dissoziationskonstante besteht die Job-Kurve nicht aus zwei Geradenstücken; sie ist vielmehr stetig gekrümmt, wie es Abb. 2 für den Komplex zeigt, den Co^{2+}-Ionen mit α,α'-Dipyridyl bilden (gemessen bei $\lambda = 303$ nm). Man erkennt deutlich, daß jetzt an Stelle einer ausgeprägten Spitze als Schnitt zweier Geraden das Maximum der Job-Kurve tritt. Diese Kurve verläuft dabei stets um so flacher, je schwächer der Komplex ist. In einem solchen Falle läßt sich die Zusammensetzung der entstehenden Verbindung aus der Lage des in der Regel noch etwas verschobenen Maximums oft nicht eindeutig entnehmen; unter Umständen auch dann nicht, wenn man versucht, an die Kurvenendstücke Tangenten zu legen, was natürlich nie ganz ohne Willkür geschehen kann.

Man sieht leicht ein, daß bei schwachen Komplexen wohl noch die Zusammensetzung 1:1 einigermaßen sicher erkannt werden kann, da das Maximum dann in der Gegend von $p = 50\%$ liegt, daß bei Komplexen der Form AB_2 sich bereits Schwierigkeiten ergeben und daß die Feststellung der Zusammensetzung der Komplexe AB_n mit $n \geqslant 3$ praktisch kaum noch möglich ist, wenn es sich nicht um den Spezialfall extrem fester Komplexe handelt.

Diese durch die Dissoziation der gebildeten Verbindung bedingte Unsicherheit läßt sich auch nicht durch eine Messung bei günstigerer Wellenlänge beseitigen, wie es z. B. dann möglich ist, wenn eine Deformation der Job-Kurve infolge gleichzeitiger Bildung mehrerer Komplexe eintritt.

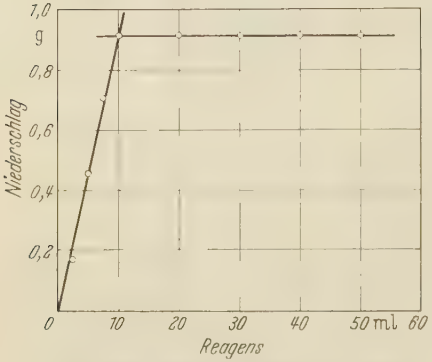


Abb. 3. Ermittlung der Zusammensetzung der Verbindung $[C_{10}H_{20}N_2O_2H_2][HgJ_4]$ mit Hilfe der „molar ratio"-Methode

Auch die „molar ratio"-Methode gibt nur dann eindeutige Resultate, wenn es sich um extrem wenig dissoziierte Verbindungen handelt. Die gemessene, der Menge der gebildeten Verbindung AB_n proportionale Größe wird als Funktion der Menge der zugesetzten Komponente B graphisch durch eine ansteigende und eine waagerechte Gerade wiedergegeben, die sich in einem Punkt schneiden; die Abszisse des Schnittpunktes liefert auch hier den Wert n. Ein solches ideales von Asmus u. Ohls[1] gemessenes Beispiel zeigt Abb. 3. In diesem Falle wurden in Gegenwart eines Überschusses von Kaliumjodid zu 10 ml einer 0,1 m $HgCl_2$-Lösung steigende Volumina einer 0,1 m 1,2-Dimorpholyl-äthanlösung (DMÄ) gegeben. Gemessen wurde das Gewicht der gebildeten Verbindung. Der bei 10 ml liegende Schnittpunkt der beiden Geraden zeigt die quantitative Bildung der Verbindung $[C_{10}H_{20}N_2O_2H_2][HgJ_4]$ an, in der die beiden Komponenten (Hg und DMÄ) im Verhältnis 1:1 vorliegen.

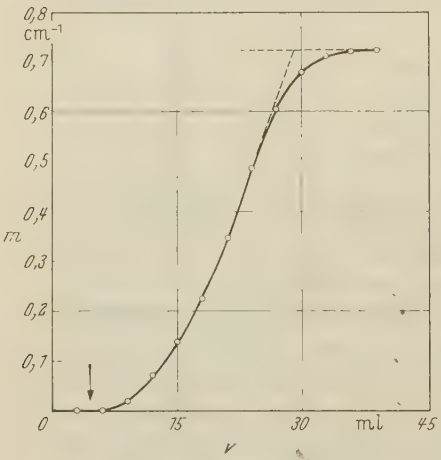


Abb. 4. Versagen der „molar ratio"-Methode bei einem schwachen Komplex

Handelt es sich jedoch um schwache Komplexe oder stärker dissoziierte Verbindungen, so wird aus dem abgeknickten Geradenzug eine stetig gekrümmte Kurve.

Gibt man zu einer Lösung, die eine konstante Menge Fe^{2+}-Ionen enthält, steigende Volumina v einer Lösung von Pyridin-2-aldehyd-p-tolil, dem Azomethin des Pyridin-2-aldehyds und des p-Toluidins, und beobachtet nach Auffüllen zu einem konstanten Volumen den Extinktionsmodul m bei $\lambda = 575$ nm, so wird die Menge des gebildeten Komplexes durch die in Abb. 4 wiedergegebene Kurve dargestellt. Statt

zweier sich in einem Punkte schneidenden Geraden liegt jetzt bei dem relativ schwachen Komplex eine S-förmig gekrümmte Kurve vor.

Die Zusammensetzung dieses Komplexes ist bekannt, sie ist 1:3, wie Bähr u. Thämlitz[2] durch Darstellung und Analyse der Salze $[Fe(C_{13}H_{12}N_2)_3]J_2$ und $[Fe(C_{13}H_{12}N_2)_3](ClO_4)_2$ gezeigt haben. Wäre die „molar ratio"-Methode in der von ihren Autoren angegebenen Form auch im Falle dieses schwachen Komplexes anwendbar, so müßte an der mit dem Pfeil in Abb. 4 markierten Stelle eine ansteigende Gerade mit einer parallel zur Abszissenachse verlaufenden zusammentreffen. Bei größeren zugesetzten Azomethinmengen als dieser Zusammensetzung entspricht, hätte der Extinktionsmodul nicht weiter zunehmen dürfen.

Man kann diesem Beispiel auch eindeutig entnehmen, daß man durch Anlegen von Tangenten an den aufsteigenden Kurventeil einerseits und an den im Gebiet der Sättigung liegenden andererseits, wie es die gestrichelten Geraden in Abb. 4 anzudeuten versuchen und wie es oft kritiklos gemacht wird, nicht zu einer Aussage über die Zusammensetzung des Komplexes gelangt.

Die „Geraden-Methode" und Beispiele für ihre Anwendung

Wenn die „molar ratio"-Methode in ihrer ursprünglichen Form im Falle schwacher Komplexe oder stärker dissoziierter Verbindungen auch offensichtlich versagt, so läßt sich doch bei gleicher experimenteller Arbeitsweise aus dem Verlauf der ermittelten S-förmigen Kurve $G = f(v)$ (v = zugesetztes Volumen einer Lösung der Komponente B) eindeutig die Zusammensetzung des Komplexes oder der Verbindung entnehmen.

Es seien gegeben Stammlösungen der Komponente A und B. Ihre Konzentrationen seien a_0 und b_0. In eine Anzahl von Meßkolben (Volumen V) werden jeweils das gleiche Volumen v_0 der A-Stammlösung und wachsende Volumina v der B-Stammlösung gegeben. Die Kolben werden zur Marke (wenn erforderlich mit einer Pufferlösung) aufgefüllt.

Bei einer für die gebildete Verbindung charakteristischen Wellenlänge wird der Extinktionsmodul $m = E/d$ (E = Extinktion, d = Schichtdicke der Küvette) gemessen.

Für die Reaktion

$$A + nB \rightleftharpoons AB_n$$

gilt nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{[A][B]^n}{[AB_n]} = K_c\,, \tag{1}$$

wenn die Symbole in den eckigen Klammern in üblicher Weise die Gleichgewichtskonzentrationen bedeuten. K_c ist die Dissoziationskonstante.

Sind

$$a = a_0 \cdot v_0/V \quad \text{und} \quad b = b_0 \cdot v/V \tag{2}$$

die eingefüllten Konzentrationen der Komponenten A und B, so gilt für die Gleichgewichtswerte

$$[A] = a - [AB_n] \tag{3}$$

$$[B] = b - n \cdot [AB_n] = b - n \cdot (a - [A]) . \tag{4}$$

Ferner ist

$$m = \varepsilon \cdot [AB_n] \quad \text{oder} \quad [AB_n] = \frac{m}{\varepsilon} = \frac{E}{\varepsilon \cdot d} , \tag{5}$$

wenn ε der molare Extinktionskoeffizient der Verbindung AB_n bei der Meßwellenlänge λ ist.

Durch Einsetzen von (3) und (5) in Gl. (1) erhält man

$$\frac{\left(a - \frac{m}{\varepsilon}\right) \cdot [B]^n}{\frac{m}{\varepsilon}} = K_c$$

$$a \cdot [B]^n - \frac{m}{\varepsilon} \cdot [B]^n = \frac{m}{\varepsilon} \cdot K_c$$

$$m \cdot (K_c + [B]^n) = a \cdot \varepsilon \cdot [B]^n$$

$$m = \frac{a \cdot \varepsilon [B]^n}{K_c + [B]^n} = \frac{a \cdot \varepsilon}{1 + \frac{K_c}{[B]^n}} .$$

Für $[B]$ setzt man den Wert aus Gl. (4) ein und erhält

$$m = \frac{a \cdot \varepsilon \cdot \{b - n \cdot (a - [A])\}^n}{K_c + \{b - n \cdot (a - [A])\}^n} = \frac{a \cdot \varepsilon}{1 + \frac{K_c}{\{b - n \cdot (a - [A])\}^n}} .$$

Ist der Wert der Klammer $(a - [A])$ sehr klein, ist also $[A] \approx a$, oder was dasselbe ist $[AB_n] \approx 0$, so vereinfacht sich der Ausdruck für m in

$$m = \frac{a \cdot \varepsilon \cdot b^n}{K_c + b^n} = \frac{a \cdot \varepsilon}{1 + \frac{K_c}{b^n}} .$$

Setzt man für a und b die Werte aus (2) ein, so erhält man

$$m = \frac{\frac{a_0 \cdot v_0 \cdot \varepsilon \cdot b_0^n \cdot v^n}{V^{n+1}}}{K_c + \frac{b_0^n \cdot v^n}{V^n}} = \frac{\frac{a_0 \cdot v_0 \cdot \varepsilon}{V}}{1 + \frac{K_c \cdot V^n}{b_0^n \cdot v^n}} . \tag{6}$$

Führt man für die Konstanten die abgekürzten Bezeichnungen ein

$$C = \frac{a_0 \cdot v_0 \cdot \varepsilon}{V} \quad \text{und} \quad D = \frac{b_0^n}{V^n} ,$$

so nimmt Gl. (6) die Form

$$m = \frac{C \cdot D \cdot v^n}{K_c + D \cdot v^n} = \frac{C}{1 + \frac{K_c}{D} \cdot \frac{1}{v^n}} \tag{7}$$

an.

Diese Gleichung, die den Verlauf des gemessenen Extinktionsmoduls als Funktion des Volumens v der zugesetzten B-Stammlösung beschreibt, stellt eine in Abb. 5 qualitativ wiedergegebene Kurvenschar dar. Die Kurven für $n > 1$ haben eine um so ausgeprägtere S-Form, je höher der Wert n ist. Die Kurve für $n = 1$ besitzt keinen Wendepunkt.

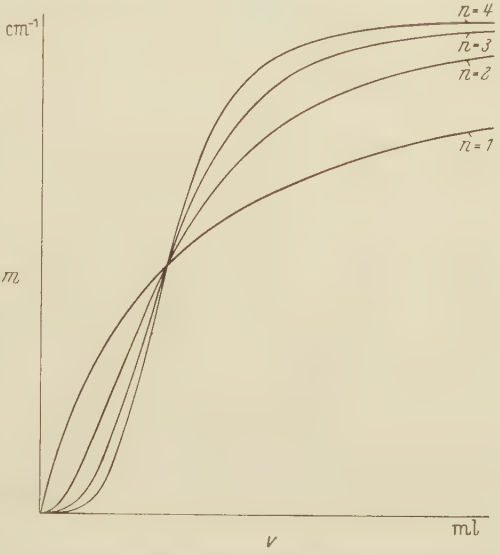


Abb. 5. Ausbildung des schwachen Komplexes AB_n (verschiedene Werte n) bei Zusatz steigender Mengen der Komponente B zu einer konstanten Menge A

Die Gl. (7) war unter der Voraussetzung abgeleitet, daß $a - [A]$ sehr klein, also $[A] \approx a$ oder $[AB_n] \approx 0$ ist. Diese Voraussetzung ist — unabhängig von der Größe der Konstante K_c — erfüllt, solange man sich im Gebiet kleiner Werte v befindet. Sie trifft ferner im gesamten in Abb. 5 dargestellten Bereich zu, wenn der Grenzfall des unendlich schwachen Komplexes vorliegt. In der Praxis beschreibt daher die Gl. (7) den Verlauf des Extinktionsmoduls in einem umso größeren Bereich von v, je mehr das Gleichgewicht der Reaktion $A + nB \rightleftharpoons AB_n$ auf der linken Seite liegt, je stärker also der entstandene Komplex dissoziiert ist.

Trägt man die experimentell ermittelten Werte m als Funktion von v auf, so erkennt man den Fall $n = 1$, also die Reaktion $A + B \rightleftharpoons AB$ daran, daß die Kurve stets nach unten gekrümmt ist.

Die Fälle für $n > 1$ lassen sich auf den ersten Blick nicht unterscheiden.

Die Gl. (7) läßt sich nun wie folgt umformen

$$C \cdot \frac{1}{m} = \frac{K_c}{D} \cdot \frac{1}{v^n} + 1$$

$$\frac{1}{v^n} = \frac{CD}{K_c} \cdot \frac{1}{m} - \frac{D}{K_c}$$

oder nach Einsetzen der Werte für C und D

$$\frac{1}{v^n} = \frac{a_o \cdot v_o \cdot b_o^n \cdot \varepsilon}{V^{n+1} K_c} \cdot \frac{1}{m} - \left(\frac{b_o}{V}\right)^n \cdot \frac{1}{K_c} \qquad (8)$$

$$y = M \cdot x - N .$$

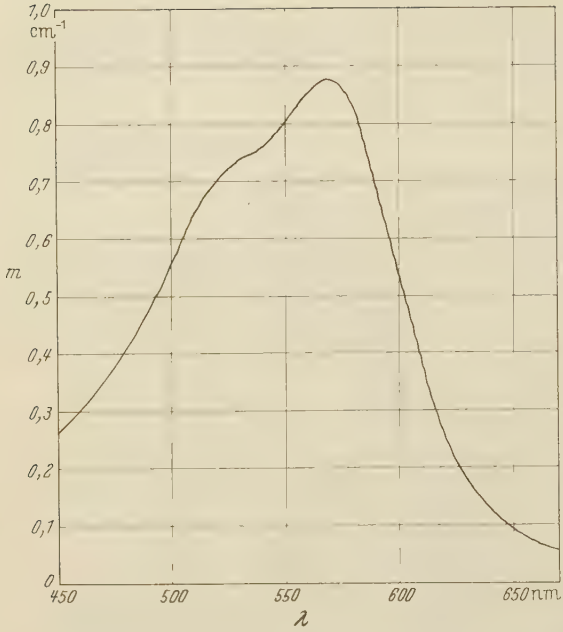


Abb. 6. Absorptionskurve des Komplexes aus Fe^{2+}-Ionen und dem Azomethin des Pyridin-2-aldehyds und der Sulfanilsäure

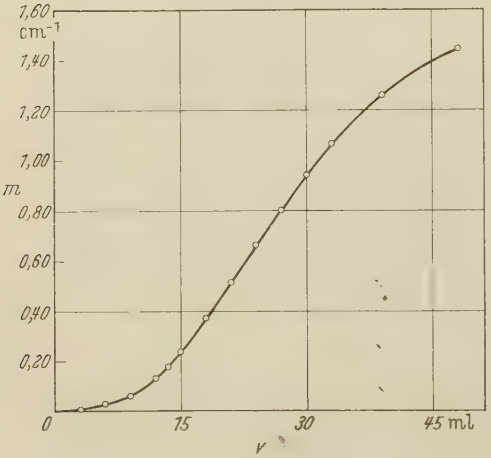


Abb. 7. Ausbildung des Komplexes $[FeAz_3]^{2+}$ bei steigender Konzentration von Az

Trägt man also in einem Koordinatensystem auf der Abszissenachse die reziproken Werte des Extinktionsmoduls($x = 1/m$), auf der Ordinatenachse reziproke Potenzen von v ($y = 1/v^n$) auf, so wird Gl. (8) *dann* durch eine Gerade (M und N sind konstante Größen) dargestellt, wenn die Potenz n identisch mit dem in der Reaktionsgleichung $A + nB \rightleftharpoons AB_n$ auftretenden Koeffizienten ist. Wie sich aus dem oben ausgeführten ergibt, eignet sich das Verfahren besonders für die Ermittlung der Zusammensetzung schwacher Komplexe, da gerade in diesem Falle die gemachten Voraussetzungen gut zutreffen.

Ist die Dissoziationskonstante K_c sehr groß, der Komplex also stark dissoziiert, so wird im Nenner des Ausdruckes (7) $\frac{K_c}{D} \cdot \frac{1}{v^n} \geqslant 1$.

Gleichung (7) erhält die Form

$$m = C \cdot \frac{D}{K_c} \cdot v^n$$

oder

$$\lg m = \lg\left(\frac{CD}{K_c}\right) + n \cdot \lg v .$$

Man kann in diesemFalle m gegen v in doppelt logarithmischem Papier auftragen und erhält eine Gerade, deren Neigung den Koeffizienten n ergibt. Dieser Grenzfall entspricht der eingangs erwähnten Methode von Edmonds u. Birnbaum[5].

Die neue „Geraden-Methode" wird man also mit Vorteil dann anwenden, wenn K_c einen mittlerenWert besitzt, der Komplex also weder extrem stark noch extrem

schwach ist. Im ersteren Falle wendet man zweckmäßigerweise die Methode von Job oder die „molar ratio"-Methode, im letzteren diejenige von Edmonds u. Birnbaum an.

Die Anwendung dieser „Geraden Methode" soll nun an einigen Beispielen gezeigt werden.

1. Fe^{2+}-Ionen bilden mit dem Azomethin (Az) des Pyridin-2-aldehyds und der Sulfanilsäure einen violetten Komplex $[FeAz_n]^{2+}$, der relativ schwach ist. Seine Absorptionskurve zeigt Abb. 6.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Komplexes wurden in Meßkolben mit $V = 50$ ml jeweils $v_0 = 1$ ml einer $a_0 = 0{,}0167$ molaren Fe^{2+}-Lösung und steigende Volumina v einer $b_0 = 0{,}0667$ molaren Azomethinlösung gegeben. Als Lösungsmittel und zum Auffüllen der Kolben wurde ein Acetatpuffer verwendet, so daß der p_H-Wert stets 5,5 war. Der Extinktionsmodul wurde bei $\lambda = 580$ nm gemessen. Das Ergebnis dieser Messung zeigt Abb. 7. Die deutlich S-förmige Kurve zeigt, daß die Zusammensetzung des Komplexes nicht 1:1 sein kann.

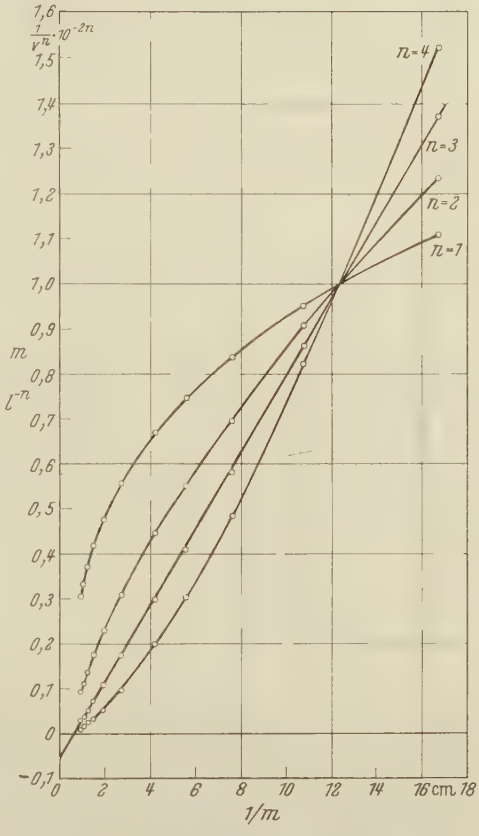


Abb. 8. Ermittlung der Zusammensetzung des Komplexes $[FeAz_n]^{2+}$ mit Hilfe der „Geraden-Methode"

Rechnet man sich nun aus den gemessenen Werten v und m die neuen Werte $1/m$, $1/v$, $1/v^2$, $1/v^3$ und $1/v^4$ aus (vgl. Tabelle) und trägt die reziproken Potenzen von v gegen $1/m$ auf, so erhält man für die vier Funktionen den in Abb. 8 dargestellten Verlauf. Nur für $n = 3$ ergibt sich eine gerade Linie. Für $n = 1$ und $n = 2$ einerseits, sowie $n = 4$ andererseits, erhält man nach entgegengesetzter Richtung gekrümmte Kurven. Der Komplex hat also die Zusammensetzung 1:3.

Das gleiche Ergebnis erhält man auch für den auf S. 106 erwähnten Komplex aus Fe^{2+} und dem Pyridin-2-aldehyd-p-tolil. Seine Formel ergibt sich hiermit auch in Lösung eindeutig als $[Fe(C_{13}H_{12}N_2)_3]^{2+}$, ein Ergebnis, das auf Grund der Versuche von Bähr u. Thämlitz naheliegend ist.

Man ersieht aus der Tabelle, daß zur Auswertung nach der „Geraden-Methode" nicht alle Meßwerte verwendet wurden. Die Meßwerte in der Nähe der Sättigung dürfen in die Auswertung nicht einbezogen werden, weil hier die in die Rechnung eingehenden Voraussetzungen nicht zutreffen. Die Werte am Anfang der Kurve sind wegen der unvermeidlichen Meßfehler, die sich auf die kleinen Meßwerte besonders stark auswirken, nicht zuverlässig.

Mit besonderem Nachdruck muß darauf hingewiesen werden, daß bei Anwendung der „Geraden-Methode" die Zusammensetzung des Komplexes sich ergibt, ohne daß in das Auswertungsverfahren die Konzentrationen der angewandten Lösungen in irgendeiner Form eingehen. *Man braucht* also *die Konzentrationen* der vermischten Lösungen überhaupt *nicht zu kennen!* Bei der Job-Methode müssen die Konzentrationen gegeben sein; man muß genaue Einwaagen herstellen können, muß also

Tabelle

v ml	m cm^{-1}	$\frac{1}{m}$ cm	$\frac{1}{v} \cdot 10^{-2}$ l^{-1}	$\frac{1}{v^2} \cdot 10^{-4}$ l^{-2}	$\frac{1}{v^3} \cdot 10^{-6}$ l^{-3}	$\frac{1}{v^4} \cdot 10^{-8}$ l^{-4}
3	0,010					
6	0,035					
9	0,060	16,67	1,111	1,235	1,373	1,524
10,5	0,093	10,75	0,952	0,907	0,863	0,823
12	0,132	7,58	0,833	0,695	0,579	0,484
13,5	0,180	5,55	0,741	0,549	0,407	0,302
15	0,238	4,20	0,667	0,445	0,297	0,198
18	0,373	2,68	0,556	0,309	0,171	0,095
21	0,516	1,94	0,476	0,227	0,108	0,051
24	0,666	1,50	0,417	0,174	0,072	0,030
27	0,800	1,25	0,370	0,137	0,051	0,019
30	0,945	1,06	0,333	0,111	0,037	0,012
33	1,07	0,94	0,306	0,092	0,028	0,008
39	1,26					
48	1,45					

mit absolut reinen Komponenten arbeiten. Die „Geraden-Methode" ergibt auch im Falle hygroskopischer oder verunreinigter Präparate den richtigen Wert der Komplexzusammensetzung, es sei denn, daß die Verunreinigungen nicht indifferent sind, also selbst Komplexe bilden.

Kennt man die Konzentrationen der vermischten Lösungen, so liefert die „Geraden-Methode" in einfacher Weise auch die Dissoziationskonstante der gebildeten Verbindung.

Wie man der Gl. (8) entnimmt, schneidet die Gerade $1/v^n = f(1/m)$ die Ordinatenachse bei $-\left(\frac{b_o}{V}\right)^n \cdot \frac{1}{K_c}$; aus dem Ordinatenachsenabschnitt läßt sich also K_c leicht ausrechnen.

Wie man der Abb. 8 (in entsprechendem Maßstab gezeichnet) entnimmt, schneidet die Gerade die Ordinatenachse bei $-5{,}5 \cdot 10^4\ l^{-3}$; mit den auf S. 111 angegebenen Werten für b_0 und V ergibt sich $K_c = 4{,}3_2 \cdot 10^{-5}\ Mol^3/l^3$.

Man kann die Dissoziationskonstante K_c, wie man der Gl. (8) entnimmt, auch aus dem Koeffizienten M, also der Steigung der Geraden, ausrechnen. Man benötigt dann allerdings noch den Extinktionskoeffizienten ε. Eine zu diesem Zwecke angestellte Versuchsreihe ergab den Wert $\varepsilon = 4{,}68 \cdot 10^3\ l/(Mol \cdot cm)$. Mit dem an der Geraden in Abb. 8 abgelesenen Wert $M = 8{,}5 \cdot 10^4\ l^{-3}\ cm^{-1}$ ergibt sich $K_c = 4{,}3_6 \cdot 10^{-5}\ Mol^3/l^3$.

Zur Überprüfung der mit Hilfe der „Geraden-Methode" ermittelten Werte für K_c haben wir unter gleichen Bedingungen die Dissoziationskonstante zusätzlich nach einer anderen Methode bestimmt. Kennt man für den Komplex den Wert ε bei der Arbeitswellenlänge und mißt den im Verlaufe einer Verdünnungsreihe infolge Änderung des Dissoziationsgrades eintretenden scheinbaren Gang dieses Wertes, so läßt sich nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz der Dissoziationsgrad α und damit K_c errechnen. Nach diesem Verfahren erhielten wir in guter Übereinstimmung mit den obigen Werten $K_c = 4{,}3_3 \cdot 10^{-5}$ Mol³/l³.

Allerdings muß in allen Fällen, bei denen die eine Komponente gleichzeitig mit Protonen reagiert, also eine Base oder eine Säure ist, beachtet werden, daß ein dreiseitiges Gleichgewicht vorliegt. Das macht sich darin bemerkbar, daß Farbtiefe und der ermittelte Wert K_c p_H-abhängig sind. K_c strebt mit wachsendem p_H-Wert einem konstanten Endwert zu, der die wahre Dissoziationskonstante darstellt.

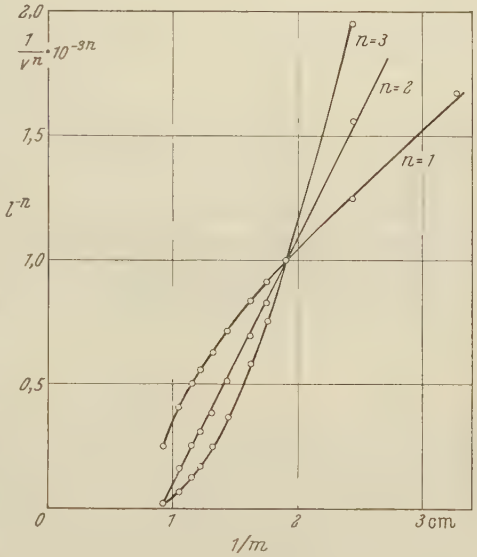


Abb. 9. Ermittlung der Zusammensetzung der Verbindung $Fe(C_6H_4O_2N)_2$ mit Hilfe der „Geraden Methode"

2. Schon vor sehr langer Zeit hat Weidel[18], der als erster die Picolinsäure dargestellt hat, gesehen, daß „durch Eisenvitriol Picolinsäurelösungen äußerst schwach gelb gefärbt werden". Skraup[15] verwendete Fe^{2+}-Ionen als Reagens zur Unterscheidung α-substituierter Carbonsäuren der Pyridin- und Chinolinreihe von ihren Isomeren. Ley, Schwarte u. Münnich[9] haben als erste das Salz $Fe(C_6H_4O_2N_2) \cdot 4\,H_2O$ präparativ dargestellt, während Majumdar u. Sen[11] unter Benutzung der Methode von Job zu zeigen versuchten, daß auch in wäßriger Lösung die gelbe Farbe, die beim Zusammengeben von Fe^{2+}-Ionen und Picolinsäure entsteht, von einer Verbindung stammt, die Fe und Picolinsäure im Verhältnis 1:2 enthält. Das Ergebnis ist allerdings wenig überzeugend, da infolge ungünstig gewählter experimenteller Bedingungen die Job-Kurven äußerst stark deformiert sind und die drei ermittelten Dissoziationskonstantenwerte von einander bis zu 200% abweichen. Shinra u. Mitarb.[14] sowie Rây u. Banerjee[13] haben sich mit der gleichen Frage befaßt; diese Autoren zogen aus ihren Messungen den Schluß, daß Fe^{2+}-Ionen und Picolinsäure im Verhältnis 1:3 zusammentreten.

Diese Diskrepanzen veranlaßten kürzlich Majumdar u. Bag[10], erneut das Problem aufzugreifen. Sie kamen wie schon Majumdar u. Sen[11] wieder zum Ergebnis, daß die Zusammensetzung der gelben Verbindung 1:2 sei, und zwar auf Grund von Messungen sowohl nach der Job-, als auch nach der „molar ratio"-Methode. Während die Job-Kurven jetzt bei der erneuten Messung durchaus überzeugend wirken, ist die „molar

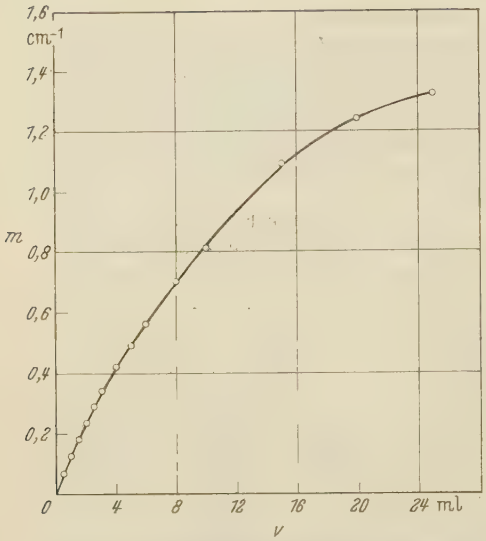


Abb. 10. Verlauf des Extinktionsmoduls in Mischungen von Titanylsulfat- und Ascorbinsäurelösungen bei steigendem Ascorbinsäuregehalt

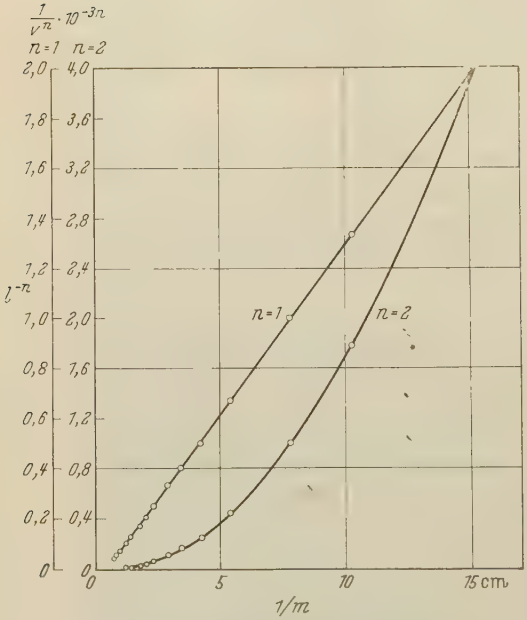


Abb. 11. Ermittlung der Zusammensetzung der Titan-Ascorbinsäure-Verbindung mit Hilfe der „Geraden-Methode"

ratio"-Methode kritiklos angewandt worden, so daß die aus den letzteren Messungen gezogenen Schlüsse in keiner Weise stichhaltig sind.

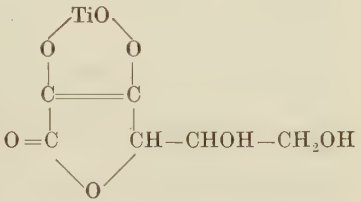
Um die Zusammensetzung zu bestätigen und gleichzeitig zu zeigen, daß die „Geraden-Methode" auch bei Komplexen der Zusammensetzung 1:2 sichere Ergebnisse liefert, haben wir unser Verfahren auf Lösungen mit konstanter Fe^{2+}- und steigender Picolinsäurekonzentration angewandt.

Der Verlauf des Extinktionsmoduls m als Funktion von v ist S-förmig; damit scheidet die Zusammensetzung 1:1 aus. Trägt man in auf S. 111 erläuterter Weise die Funktionen $1/v$, $1/v^2$ und $1/v^3$ gegen $1/m$ auf, so erhält man die Kurven in Abb. 9. Nur die Funktion $1/v^n$ mit $n = 2$ ist im gewählten Koordinatensystem eine Gerade. Damit ist das Molverhältnis Fe^{2+}: Picolinsäure = 1:2 eindeutig bewiesen.

3. Obgleich die Zusammensetzung 1:1 sich nach der Methode von Job auch bei einem schwachen Komplex oder einer stark dissoziierten Verbindung in der Regel einigermaßen sicher erkennen läßt, soll die Anwendung der „Geraden-Methode" auch bei einem solchen Fall gezeigt werden.

Ettori[5] fand, daß Titan mit Ascorbinsäure eine gelbe Farbe gibt, die er auf eine Bindung des Titans an die Endiolgruppe der Ascorbinsäure zurückführte. Hines u. Boltz[7] untersuchten das Absorptionsspektrum der gebildeten gelben Verbindung und stellten fest, daß bei gleichbleibendem Titan- und variiertem Ascorbinsäuregehalt die Farbe immer mehr zunimmt, bis das Verhältnis Ascorbinsäure: Titan etwa 50:1 beträgt. Sie benutzten die entstehende Farbe zur quantitativen Bestimmung von Titan in Kalkstein, Ton, Ziegeln und Gußeisen. Mit der Frage der Zusammensetzung der farbigen Verbindung befaßten sich die Verfasser nicht.

Verfolgt man die Zunahme des Extinktionsmoduls m ($\lambda = 366$ nm) bei konstanter Titanmenge und steigendem Ascorbinsäuregehalt, so erhält man, unabhängig davon, ob man bei p_H 1,4 oder p_H 4,3 arbeitet, *qualitativ* das gleiche Bild. Der Absolutwert des Extinktionsmoduls ist allerdings sehr verschieden. Abb. 10 zeigt die Funktion $m = f(v)$ bei einem p_H-Wert 4,3. Die gleichsinnige Krümmung, also das Fehlen eines Wendepunktes, zeigt, daß n hier den Wert 1 haben muß. Rechnet man sich überdies die Werte $1/v$ und $1/v^2$ aus und trägt sie, wie in Abb. 11 gezeigt ist, gegen $1/m$ auf, so erhält man nur für $n = 1$ eine Gerade, womit die Zusammensetzung 1:1 bewiesen wird.



Wir führen daher die Entstehung der gelben Farbe auf die Bildung des nebenstehenden Titanylsalzes der Ascorbinsäure zurück. Dafür spricht auch die Tatsache, daß die Farbe sich in stark saurem Medium (p_H 0) praktisch gar nicht ausbildet und mit steigendem p_H-Wert, also zunehmender Dissoziation der Ascorbinsäure, vertieft, wobei gleichzeitig die Geschwindigkeit der Farbausbildung stark zunimmt.

Die „Geraden-Methode" ist übrigens nicht lediglich zur Ermittlung der Zusammensetzung von Komplexen oder Salzen geeignet. Man kann mit ihrer Hilfe auch die *Koeffizienten einer Redoxgleichung* bestimmen, wenn im Verlaufe der Reaktion farbige Produkte entstehen, deren Menge optisch verfolgt werden kann. Über ein solches Beispiel werden wir demnächst berichten.

Zusammenfassung

Die Zusammensetzung *schwacher* Komplexe der Form AB_n — wobei n auch ein Bruch sein kann — läßt sich mit den heute üblichen Methoden nur ungenau oder sogar überhaupt nicht ermitteln. Es wird eine neue Methode beschrieben, bei der zu einer konstanten Menge der Komponente A steigende Mengen der Komponente B hinzugesetzt werden und eine, der Menge des gebildeten Komplexes AB_n proportionale Größe beobachtet wird. Aus den Meßwerten werden bestimmte Funktionen gebildet, die in einem passend gewählten Koordinatensystem nur dann als gerade Linien erscheinen, wenn ein Parameter identisch mit dem Werte n ist.

Es werden Beispiele für die Ermittlung der Zusammensetzungsverhältnisse 1:1, 1:2 und 1:3 gebracht.

Die Methode ist nicht nur bei schwachen Komplexen, sondern auch bei stärker dissoziierten Verbindungen anwendbar. Auch die Koeffizienten einer Redoxgleichung lassen sich in speziellen Fällen auf diese Weise ermitteln.

Für die Durchführung dieser Arbeit wurden dankenswerterweise Forschungsmittel aus dem ERP-Sondervermögen bereitgestellt.

Dem Verbande der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit unterstützt haben, danke ich bestens.

Literatur

[1] Asmus, E., u. K. Ohls: diese Z. **177**, 100 (1960). — [2] Bähr, G., u. H. Thämlitz: Z. anorg. allg. Chem. **282**, 3 (1955). — [3] Bent, H. E., u. C. L. French: J. Amer. chem. Soc. **63**, 568 (1941). — [3a] Cooper, S. S., u. J. O. Hibbits: J. Amer. chem. Soc. **75**, 5084 (1953). — [4] Edmonds, S. M., u. N. Birnbaum: J. Amer. chem. Soc. **63**, 1471 (1941). — [5] Ettori, J.: C. R. Acad. Sci. (Paris) **202**, 852 (1936). — [6] Harvey, E., u. D. L. Manning: J. Amer. chem. Soc. **72**, 4488 (1950). — [7] Hines. E., u. D. F. Boltz: Analyt. Chemistry **24**, 947 (1952); vgl. diese Z. **139**, 437 (1953). — [8] Job, P.: Ann. Chimie **9**, 113 (1928). — [9] Ley, H., Ch. Schwarte u. O. Münnich: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 349 (1924). — [10] Majumdar, A. K., u. S. P. Bag: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 549 (1960). — [11] Majumdar, A. K., u. B. Sen: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 369 (1953); vgl. diese Z. **142**, 395 (1954). — [11a] Mandel, M., u. Cl. Depommier: Bull. Soc. chim. Belges **68**, 139 (1959) — [12] Molland, J.: J. Amer. chem. Soc. **62**, 541 (1940). — [13] Rây, P., u. B. Banerjee: J. Indian. chem. Soc. **35**, 297, 493 (1958). — [14] Shinra, K., K. Yoshikawa, T. Kato u. Y. Nomizo: J. chem. Soc. Japan **75**, 44 (1954). — [15] Skraup, Z.: Mh. Chem. **7**, 211 (1886). — [16] Urbain, G., u. P. Job: Ann. Chimie **9**, 217 (1928). — [17] Vosburgh, W. C., u. G. R. Cooper: J. Amer. chem. Soc. **63**, 437 (1941). — [18] Weidel, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1989 (1879). — [19] Yoe, J. H., u. A. L. Jones: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 111 (1944); vgl. diese Z. **129**, 181 (1949).

Prof. Dr. E. Asmus, Lehrgebiet Analytische Chemie, Techn. Universität Berlin, Berlin-Charlottenburg 2, Hardenbergstr. 34

The Micro Analytical Department of the National Research Centre Dokki Egypt, U.A.R.

Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium

Analysis of Tertiary Mixtures of Mercury(II) with some other Metals

By

H. Khalifa and Farouk A. Osman

With 1 Figure in the Text

(Received August 2, 1960)

In 1956 Reilly[11] drew the attention to the feasibility of applying mercuric nitrate as a suitable back titrant for excess ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) amounts than required to chelate with many metals which form with EDTA versenates of suitable stability.

His investigation involving coulometric titrations with electrically released EDTA (Y^{4-}) was based on the liberation of EDTA by the following electrode process $HgY^{2-} + 2\,e = Hg + Y^{4-}$. The liberated EDTA is used to titrate a given metal ion M^{n+}

$$M^{n+} + Y^{4-} = MY^{n-4}.$$

From the number of coulombs required, the amount of M^{n+} could be found. In 1957 Khalifa, Patzak and Doppler[7] proved that the system

Hg/HgY^{2-} could be successfully applied for the above purpose by using a silver amalgam electrode immersed in a solution of given metal versenates containing excess EDTA and buffered to p_H 8—11 with NH_4NO_3-NH_4OH mixture, in conjunction with a saturated calomel electrode and as titrant 0.05 M $Hg(NO_3)_2$ solution.

The type of cell and the potentials set at the beginning of the titration and after addition of a slight excess of 0.1 ml titrant at the position of the end-point may be represented by

	p_H	8	9	10	11
Hg/HgY^{2-}-KNO_3-KCl Hg_2Cl_2/Hg	mv	216	171	126	76
$Hg/[Hg(NO_3)_2]^{2+}$$KNO_3$-KCl Hg_2Cl_2/Hg	mv	326	286	240	191

The difference in potential set in both cases by the silver amalgam electrode amounts to ~ 90 mv which corresponds to 0.1 ml titrant and which renders easy a detection of the end-point with reasonable accuracy using the relation $A\ (Xm_1 - Ym_2) =$ mg metal, where A is atomic weight of metal, X ml EDTA, m_1 molarity of EDTA, Y ml mercury(II) and m_2 molarity of mercury(II).

The above principles were the basis underlying the successful application of mercuric nitrate as back titrant for free disodium ethylenediaminetetraacetate (EDTA) in presence of a given metal versenate. The method has been applied for quantitative macro and microdetermination of a considerable number of metal ions[3,4] as well as for the analysis of binary mixtures of these metal ions, using recommended procedures[6,8].

Recently the same back titration procedure has been applied for the micro and semimicro-determination of mercury(II)[5], or the analysis of binary mixtures of its cation with other metal ions, with fair accuracy.

The aim of this investigation is to test the feasibility of analysing tertiary mixtures of mercury(II) with some other metal ions, without preleminary separations.

The back titration procedure with mercuric nitrate in buffered media lying on the alkaline side of p_H 8 up to 11, suggests itself for the estimation of the total amount of any triad of metal ions involving mercury(II), provided, that the members of this triad form with EDTA fairly stable versenates.

The second general step applied to determine mercury(II) alone in almost all the varying mixtures, was its potentiometric estimation with a standard potassium iodide solution, using the same silver almagam electrode applied in the back titration procedure, as the indicator electrode[5]. In this case it was found possible to determine with reasonable accuracy mercury(II) in the presence of many other metal ions, with considerable jump in the immediate vicinity of the end-point, amounting to an average of 185 mv per 0.1 ml of 0.02 molar potassium iodide solution.

The third general step involved the estimation of one of the constituents of a given mixture titrimetrically with EDTA using a suitable indicator, provided, the two other constituents do not interfere with such a determination.

The detailed procedures applied for the analysis of each mixture will be given later.

Experimental

The water used in this investigation was always twice distilled. The chemicals were all of the requisite purity. These involved nitrates of lead, mercury(II), ammonium, thorium, nickel, zinc, cadmium, copper, potassium iodide, manganous sulphate, disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid dihydrate, sodium thiosulphate, murexide, eriochrome black T, pyrocatechol violet and fast grey indicators.

Solutions

The mercuric nitrate solution was prepared and standardised as previously mentioned. The molarities used ranged from 0.03 to 0.05 keeping the solutions always about 0.05 molar in respect of nitric acid. *The solutions of the above metal nitrates* were prepared in the usual way and standardised following the recommended procedures by Schwarzenbach. Their molarities ranged from 0.01 to 0.02 and all were made slightly acidic with nitric acid solution.

The potassium iodide solution was prepared from the analytical reagent material and its molarity amounted to 0.02.

The EDTA solution was prepared and standardised as described before and its molarity amounted to ~ 0.04.

The buffer solutions (ammonium nitrate—ammonium hydroxide) were prepared as previously mentioned. They involved buffers of p_H values 9—10. Their p_H values were always checked after preparation by the aid of a p_H meter type Radiometer Copenhagen with glass and calomel electrodes. *The titration device and the potentiometer* are essentially similar to those described before.

Procedures and Results

1. Analysis of a Mixture of 0.0305 M Hg + 0.0202 M Cu + 0.0101 M Th Solutions. The total amount of the mixture is determined by back titrating excess of 0.04 M EDTA solution with 0.0305 M mercuric nitrate at p_H 9 or 10. The thorium amount is determined in another identical mixture with 0.04 M EDTA solution using p_H 1.7 (sodium acetate-HCl) and pyrocatechol violet indicator. The colour changes at the end-point from brown to yellow. The amount of copper is determined in a third identical mixture by the iodine-thiosulphate method.

Mixture of 2 ml Hg + 2 ml Cu + 4 ml Th: 0.04 M EDTA taken in the first process = 6 ml; ml 0.0305 M $Hg(NO_3)_2$ ≡ excess 0.04 M EDTA = 3.22; 0.04 M EDTA = total Hg + Cu + Th = 3.545; ml 0.04 M EDTA = Th = 1.02; 0.04 M EDTA ≡ Hg + Cu = 2.515; ml 0.02 M $Na_2S_2O_3$ solution ≡ Cu = 2.02 = 1.01 ml 0.04 M EDTA solution. Hence, ml 0.04 M EDTA solution ≡ Hg = 1.515.

Table 1 contains the results of analysing four different synthetic mixtures of the above type.

2. Analysis of a Mixture of 0.0305 M Hg + 0.0202 M Zn + 0.0205 M Mn Solutions. The total amount of the mixture is determined by back titrating excess of 0.04 M EDTA solution with 0.0305 M $Hg(NO_3)_2$

Table 1

Volume ml	Hg taken mg	Hg found mg	Cu taken mg	Cu found mg	Th taken mg	Th found mg
2 ml Hg + 2 Cu + 4 Th	12.24	12.16	2.56	2.56	9.37	9.46
3 ml Hg + 3 Cu + 6 Th	18.36	18.42	3.85	3.83	14.06	14.06
4 ml Hg + 3 Cu + 8 Th	24.48	24.24	3.85	3.83	18.74	18.74
3 ml Hg + 4 Cu + 7 Th	18.36	18.61	5.14	5.09	16.41	16.33

solution at p_H 9 or 10. The mercury is determined potentiometrically by 0.02 M KI solution using the silver amalgam as indicator electrode. The Mn amount is determined titrimetrically with 0.04 M EDTA solution using Eriochrome black T as indicator at p_H 10, few drops of IM KCN solution as a masking agent for Zn and Hg and few crystals of ascorbic acid as recommended by FLASCHKA[1]. The calculation of the individual constituents is similar to that of the first given mixture. In Table 2 are listed the results of analysing four different synthetic mixtures of the above type.

Table 2

Volume ml	Hg taken mg	Hg found mg	Zn taken mg	Zn found mg	Mn taken mg	Mn found mg
2 Hg + 2 Zn + 2 Mn	12.24	12.24	2.64	2.66	2.25	2.25
2 Hg + 4 Zn + 3 Mn	12.24	12.22	5.28	5.26	3.37	3.39
3 Hg + 4 Zn + 2 Mn	18.35	18.51	5.28	5.33	2.25	2.25
2 Hg + 3 Zn + 3 Mn	12.24	12.12	3.96	3.98	3.37	3.39

3. Analysis of a Mixture of 0.041 M Hg + 0.0202 M Zn + 0.0183 M Th Solutions. The total amount of the mixture is estimated by the back titration procedure at p_H 9 or 10. The mercury is determined potentio-

Table 3

Volume ml	Hg taken mg	Hg found mg	Zn taken mg	Zn found mg	Th taken mg	Th found mg
1 Hg + 2 Zn + 2 Th	8.22	8.22	2.64	2.66	8.49	8.56
1 Hg + 2 Zn + 4 Th	8.22	8.18	2.64	2.67	16.98	16.97
1 Hg + 3 Zn + 4 Th	8.22	8.18	3.96	4.00	16.98	16.97
1 Hg + 2 Zn + 3 Th	8.22	8.22	2.64	2.66	12.74	12.81

metrically with 0.02 M KI solution. The thorium is determined volumetrically with 0.0381 M EDTA solution using pyrocatechol violet as indicator. The individual constituents were then computed by simple calculation. In Table 3 are listed the results of analysing four different synthetic mixtures of the above type.

4. Analysis of a Mixture of 0.041 M Hg + 0.0202 M Cd + 0.0183 M Th Solutions. The procedure followed is essentially the same as that applied for analysis of the above mixture. The results of such an analysis are listed in Table 4.

Table 4

Volume ml	Hg taken mg	Hg found mg	Cd taken mg	Cd found mg	Th taken mg	Th found mg
1 Hg + 2 Cd + 2 Th	8.22	8.23	4.54	4.53	8.49	8.48
1 Hg + 2 Cd + 4 Th	8.22	8.22	4.54	4.60	16.98	17.06
1 Hg + 3 Cd + 4 Th	8.22	8.23	6.81	6.86	16.98	16.97
1 Hg + 2 Cd + 3 Th	8.22	8.23	4.54	4.60	12.74	12.73

5. Analysis of a Mixture of 0.041 M Hg + 0.0205 M Mn^{II} + 0.0183 M Th Solutions. The total amount of the mixture and the amount of mercury are determined as mentioned above, whereas the manganese quantity is determined by titration with 0.0381 M EDTA solution, in the presense of few crystals of ascorbic acid, after addition of few drops of 1 M potassium cyanide solution. This titration is carried out at an elevated temperature. Representative results are recorded in Table 5.

Table 5

Volume ml	Hg taken mg	Hg found mg	Mn taken mg	Mn found mg	Th taken mg	Th found mg
1 Hg + 2 Mn + 2 Th	8.22	8.25	2.25	2.25	8.49	8.61
1 Hg + 2 Mn + 4 Th	8.22	8.20	2.25	2.25	16.98	17.06
1 Hg + 3 Mn + 4 Th	8.22	8.22	3.37	3.37	16.98	16.93
1 Hg + 2 Mn + 3 Th	8.22	8.20	2.25	2.24	12.73	12.60

Table 5a contains representative results obtained by applying another procedure for analysing mixtures of 0.0305 M Hg, 0.0205 M Mn and 0.0101 M Th solutions, involving estimation of Hg by potassium iodide, thorium volumetrically using EDTA and pyrocatechol violet and manganese by difference after determining the total amount of the three constituents by back titration with mercuric nitrate.

Table 5a

Volume ml	Hg taken mg	Hg found mg	Mn taken mg	Mn found mg	Th taken mg	Th found mg
2 Hg + 2 Mn + 4 Th	12.24	12.25	2.25	2.25	9.37	9.28
2 Hg + 3 Mn + 4 Th	12.24	12.25	3.37	3.39	9.37	9.32
3 Hg + 2 Mn + 6 Th	18.36	18.39	2.25	2.22	14.05	14.01
2 Hg + 3 Mn + 6 Th	12.24	12.25	3.37	3.37	14.05	13.92

6. Analysis of a Mixture of 0.041 M Hg + 0.0185 M Ni + 0.0183 M Th Solutions. The procedure applied is essentially similar to that followed above. Representative results are listed in Table 6.

7. Analysis of a Mixture of 0.0305 M Hg + 0.0202 M Cu^{II} + 0.0205 M Mn^{II} Solutions. The total amount of the three constituents is determined

by back titration with mercuric nitrate solution at p_H 9, the Cu amount is determined volumetrically using a standard solution of sodium thiosulphate and the amount of Mn^{II} is determined volumetrically by

Table 6

Volume ml	Hg taken mg	Hg found mg	Ni taken mg	Ni found mg	Th taken mg	Th found mg
1 Hg + 2 Ni + 2 Th	8.22	8.22	2.17	2.16	8.49	8.57
1 Hg + 2 Ni + 4 Th	8.22	8.22	2.17	2.21	16.98	16.97
1 Hg + 3 Ni + 4 Th	8.22	8.22	3.26	3.32	16.98	16.88
1 Hg + 2 Ni + 3 Th	8.22	8.22	2.17	2.21	12.74	12.64

EDTA titration after masking mercury and copper by potassium cyanide following the procedure recommended by Flaschka[1]. Representative results are recorded in Table 7.

Table 7

Volume ml	Hg taken mg	Hg found mg	Cu taken mg	Cu found mg	Mn taken mg	Mn found mg
2 Hg + 2 Cu + 2 Mn	12.24	12.26	2.56	2.56	2.25	2.25
2 Hg + 3 Cu + 2 Mn	12.24	12.35	3.85	3.83	2.25	2.25
2 Hg + 2 Cu + 3 Mn	12.24	12.26	2.56	2.56	3.37	3.37
2 Hg + 3 Cu + 3 Mn	12.24	12.29	3.85	3.85	3.37	3.37

The data in Table 7 indicate that combination of the back titration procedure and the well known volumetric ones become an excellent tool for analysis of such a type of mixtures, since they involve but negligible deviations.

8. Analysis of a Mixture of 0.0305 M Hg + 0.0205 M Mn^{II} + 0.0202 M Cd Solutions. The procedure involves two potentiometric titrations of two identical mixtures, the one with potassium iodide by aid of which mercury is determined in presence of cadmium and manganese, and the

Table 8

Volume ml	Hg taken mg	Hg found mg	Cd taken mg	Cd found mg	Mn taken mg	Mn found mg
2 Hg + 2 Cd + 2 Mn	12.24	12.20	4.54	4.58	2.25	2.24
2 Hg + 3 Cd + 2 Mn	12.24	12.25	6.81	6.85	2.25	2.24
3 Hg + 2 Cd + 3 Mn	18.36	18.33	4.54	4.54	3.37	3.37
2 Hg + 2 Cd + 3 Mn	12.24	12.24	4.54	4.56	3.37	3.37

other with mercuric nitrate after addition of a known excess of a standard EDTA solution, by aid of which the total amount of the three components is determined. The amount of manganese is determined volumetrically with EDTA after masking the two other components with cyanide. Representative results are shown in Table 8.

Trials to analyse mixtures of Hg + Pb + Cu were not successful. It was thought that such a type of mixtures can be simply analysed by one of

two simple procedures, the first involving a determination of the amount of mercury potentiometrically with a standard potassium iodide solution and the amount of copper in the same step by addition of excess potassium iodide and titrating the liberated iodine with a standard thiosulphate solution, and finally the amount of lead is determined titrimetrically in another identical mixture with a standard EDTA solution after masking mercury and copper with cyanide. The other procedure involves a back titration of excess EDTA with a standard mercuric nitrate solution by aid of which the total amount is known; a determination of the amount of copper in another identical mixture iodometrically and the determination of the amount of lead in a third identical mixture as mentioned above.

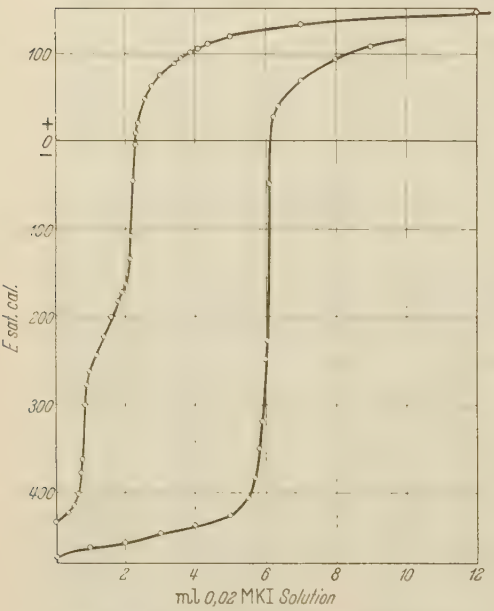


Fig. 1. (left) 0.5 ml 0.041 M Hg^{II} + 2 ml 0.0202 M Cu^{II} + 4 ml 0.010 M Pb^{II} solutions · 0.02 M KI solution; (right) 2 ml 0.0305 M Hg^{II} + 2 ml 0.0202 M Cd + 3 ml 0.0205 M Mn^{II} solutions · 0.02 M KI solution

The amounts of copper or lead were determined in four different synthetic mixtures and the results were quite satisfactory. On back titrating the excess 0.0381 M EDTA solution with 0.041 M mercuric nitrate solution at p_H 9.5, the end points were always lying after the expected ones, involving errors in the order of 5 per cent or more. Such results were surprising enough, since the logarithms of the formation constants of Hg^{II}, Cu^{II} and Pb^{II} versenates amount respectively to 22([2]), 18.8([10]), and 17.7([9]) indicating their high stability. We failed to overcome this difficulty by addition of sufficient tartrate ions to the solution mixture or by following a certain sequence of addition of the reagents before carrying out the back titration.

On the other hand, it was interesting to follow the titration of mercury in presence of lead and copper, with potassium iodide solution potentiometrically using the silver amalgam as indicator electrode for detecting the equivalence point. The reproduced results of such a titration are graphically shown by the curve on the left of Fig. 1, representing the titration of a mixture of 0.5 ml 0.041 M Hg + 2 ml 0.0202 M Cu + 4 ml 0.01 M Pb solutions.

Although the curve shows two distinct regions each represented by a considerable jump in potential, the first involving partial precipitation of yellow PbI_2 and the second involving precipitation of reddish coloured HgI_2 and its subsequent dissolution forming the pale yellow $(HgI_4)^{2-}$ ion, yet the second one corresponds to the addition of 2.19 ml of 0.02 M KI solution, in comparison with the amount of 2.05 ml necessary to precipitate the mercury ions quantitatively as HgI_2. These results indicate that none of the above mentioned procedures is recommended for analysis of tertiary mixtures containing lead ions. However, in the absence of lead ions, it is possible to titrate mercury(II) with potassium iodide solution without interference of any other two cations of those mentioned above. The curve on the right of Fig. 1 represents the titration of mercury(II) in presence of Mn^{II} and cadmium cations, and is essentially of the same shape as those representing titration of Hg^{II} in presence of other cations.

The back titration processes are all attended with reasonable jumps ranging from 60 to 90 mv per 0.1 ml of 0.0305 or 0.041 M Hg^{II} solutions, and fairly coinciding with the expected equivalence points.

Summary

Tertiary mixtures each containing mercury(II) were analysed by simple procedures involving combination between the recent method of back titration with mercuric nitrate in alkaline medium, and the volumetric methods which make use of masking agents as cyanide. The content of mercury(II) in most mixtures is determined potentiometrically with potassium iodide using the silver amalgam as indicator electrode. End points are attended with fair accuracy within 0.02 ml titrant and with reasonable jumps from 60 to 90 mv per 0.1 ml of mercuric nitrate solution or from 170 to 200 mv per 0.1 ml of potassium iodide solution.

References

[1] Flaschka, H.: Chemist-Analyst **42**, 56 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 217 (1954). — [2] Goffart, J., G. Michel and G. Duyckaerts: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 184 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 198 (1955). — [3] Khalifa, H.: Z. analyt. Chem. **161**, 401 (1958). — [4] Khalifa, H.: Z. analyt. Chem. **163**, 81 (1958). — [5] Khalifa, H., and M. G. Allam: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 421 (1960). — [6] Khalifa, H., M. Hamdy and A. Soliman: Z. analyt. Chem. **171**, 178 (1959/60). — [7] Khalifa, H., R. Patzak and G. Doppler: Z. analyt. Chem. **161**, 264 (1958). — [8] Khalifa, H., and A. Soliman: Z. analyt. Chem. **169**, 109 (1959). — [9] Martell, A. E., and R. C. Plumb: J. physic. Chem. **56**, 993 (1952). — [10] Pecsok, R. L.: Analyt. Chemistry **25**, 561 (1953). — [11] Reilley, C. N., and W. W. Porterfield: Analyt. Chemistry **28**, 443 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 195 (1957).

Prof. Assist. Dr. H. Khalifa, Faculty of Science, Cairo University, Giza, (Egypt, U.A.R.)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Über eine einfache Meßanordnung zur Absorptions-Spektralphotometrie von Proben geringer Transparenz berichtet J. Braunbeck[1]. Bei der Spektralphotometrie im UV- und sichtbaren Spektralbereich kann durch Einfügen eines Graufilters in den Vergleichsstrahlengang der Bereich zwischen der Transparenz Null und derjenigen des Graufilters über die ganze Skala des Spektralphotometers gedehnt werden[2]. Durch die Reduzierung der auftreffenden Energie ist eine höhere Verstärkung, größere Zeitkonstante des Servo-Systems und damit geringere Registriergeschwindigkeit erforderlich. Die Absorptions-Graufilter scheiden im Infrarot aus, da noch keine geeigneten Filter mit wellenlängen-unabhängiger Absorption zur Verfügung stehen. Für diesen Spektralbereich wird daher eine kontinuierlich verstellbare Jalousieblende verwendet, die ohne Änderungen am Gerät in den Vergleichsstrahlengang eingesetzt werden kann. Setzt man so eine Jalousieblende, die auf 2% Durchlässigkeit eingestellt ist, in den Vergleichsstrahl ein, so ändert sich der Meßbereich des Gerätes auf 0—2%. Vergleiche mit den IR-Spektren ohne Blende und mit Jalousieblende zeigen bei Schreibpapier und Perlongewebe den großen Vorteil des angegebenen Verfahrens; die Qualität der so gewonnenen Spektren erreicht fast die der mikro-spektroskopischen Methode, die bekanntlich mit großem apparativen Aufwand verbunden ist. Weiterhin gestattet die durch Vergleichsstrahl-Abschwächung erzielte Dehnung der Ordinate die Messung sehr kleiner Substanzproben. Das Spektrum einer 0,8 mm² großen Polystyrolfolie ist den unter normalen Bedingungen (200 mm²) aufgenommenen durchaus gleichwertig. Die Messungen werden mit dem Perkin-Elmer IR-Spektralphotometer 21 durchgeführt.

[1] Angew. Chem. **72**, 31—33 (1960). Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH, Überlingen/Bodensee. — [2] Kaiser, R.: Z. angew. Physik 8, 429 (1956).

H. Specker

Ein Gerät zum Verfolgen von Reaktionen in einem Infrarotspektrophotometer beschreiben J. W. Forbes und A. Telfer[1]. Die Anordnung besteht aus einem Reaktionsreservoir, einer kleinen Pumpe, einer Infrarotzelle und einer Rückflußleitung. Die Flüssigkeiten kommen nur mit rostfreiem Stahl und Teflon in Berührung. Das Gerät erlaubt das Studium von Reaktionsverhältnissen, Gleichgewichtskonstanten, Komplexformeln und von Polymerisationen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1904—1906 (1959). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).

D. Jentzsch

Gaschromatographie. *Einen Präzisons-Gaschromatographen* beschreiben P. Tóth, E. Kugler und E. Kováts[1]. Das entwickelte Gerät erlaubt es, die Temperatur der Kolonne auf ± 0,15°, die Temperatur des Strömungsmessers auf ± 0,5° und die Strömungsgeschwindigkeit auf 0,5% genau während längerer Zeit konstant zu halten. An Hand einer Varianzanalyse wird der Einfluß der genannten Variablen auf den Retentionsindex ermittelt. Es ergibt sich, daß unter den obigen Bedingungen der Einfluß auf ein Minimum reduziert ist. Die Auswertung der Chromatogramme vereinfacht sich dadurch wesentlich. Der Fehler der Retentionsvolumina beträgt für zwei aufeinanderfolgende Chromatogramme weniger als 0,1%.

Innerhalb eines Tages treten Abweichungen bis zu $\pm$ 0,6% auf. Die Apparatur, deren Aufbau und Arbeitsweise im einzelnen genau beschrieben ist, ist zur gaschromatographischen Charakterisierung organischer Verbindungen und bei der Aufstellung von Tabellen gaschromatographischer Daten verwendet worden.

[1] Helv. chim. Acta **42**, 2519—2530 (1959). Eidgen. Techn. Hochschule Zürich (Schweiz). MARGOT ZIMMERMANN

L. SOKOL[1] beschreibt ausführlich 2 Glassäulen (6,5 und 4,2 m Länge, 18 und 15 mm ∅) zur *präparativen Gaschromatographie*. Als Trägermaterial bewährte sich gemahlene Kieselgur (0,3—0,5 mm ∅) am besten. Die Leistungsfähigkeit der Apparaturen wird durch Trennungen von Hexanen, Xylolen, Phenolen und technisch reinem Cyclohexan gezeigt. Zur Identifizierung wird ein Infrarotspektrometer (Zeiss-UR-10) verwendet.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 906—911 (1960). Forschungsinst. Stalin-Werke, Záluží (ČSR). D. JENTZSCH

B. SEN[1] wendet auf die *Bewegung und die Verteilung einer Substanz in einer gaschromatographischen Säule* die Wahrscheinlichkeitsrechnung an. Die Kriterien für optimale Säulentemperatur und für die Wahl der anderen Arbeitsbedingungen werden diskutiert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 130—141 (1960). State Univ. Baton Rouge, La. (USA). D. JENTZSCH

A. G. NERHEIM[1] beschreibt eine Methode, bei der *längs der Trennsäule ein geheiztes Teil entlanggeführt wird*, um *Banden mit langer Retentionszeit mit kleiner Bandbreite austreten zu lassen*. Die Wirkung dieser Arbeitsweise entspricht der einer programmierten Ofenheizung. Bei einer Analyse von *i- und n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan* und *n-Octan* läuft der Heizer 3 mal die Säule entlang (30 cm lang, 1,25 cm ∅, gefüllt mit 180 g Siliconöl DC 550 [45%] auf Firebrick [30—60 mesh]). Die Temperaturen des Heizers betrugen dabei 83, 151 und 217° C, der Detektor hatte 150° C, das Einlaßsystem 160° C.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 436—437 (1960). Standard Oil Co., Whiting, Ind. (USA). D. JENTZSCH

J. SLÁDEČEK[1] beschreibt die *Anwendung der katalytischen Verbrennung als Detektionsmethode in der Gaschromatographie*. An dünnen Platindrähten (0,05 mm dick) werden mit Luft als Trägergas brennbare Substanzen verbrannt. Dieser Detektor liefert einen S-Wert von 2500 ml · mV · mg^{-1}. Es wurde ein Schreiber mit 25 mV Meßbereich verwendet. Die Stabilität des Nullpunktes war während 2 Std besser als 0,5% des Meßbereiches. Beispiele der Reproduzierbarkeit werden gegeben. Auf die verhältnismäßig geringe, wahrscheinlich materialbedingte Lebensdauer des Meßdrahtes wird hingewiesen.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 636—641 (1960). Techn. Hochschule für Chemie, Prag (ČSR). D. JENTZSCH

J. KALLEN und E. HEILBRONNER[1] beschreiben das *Gaschromatogramm einer labilen Verbindung* (System A $\rightarrow$ B), das heißt, es wird angenommen, daß sich die Verbindung A unter den Bedingungen, wie sie in der gaschromatographischen Kolonne herrschen, in eine Verbindung B umwandelt. Solche Probleme wurden bei der präparativen Trennung von *Terpengemischen* angetroffen. In 7 Abbildungen werden die Berechnungsergebnisse dargestellt.

[1] Helv. chim. Acta **43**, 489—502 (1960). Eidg. Techn. Hochschule Zürich (Schweiz). D. JENTZSCH

D. J. Darling, F. D. Miller, R. C. Bartsch und F. M. Trent[1] beschreiben einen *automatischen Meßbereichswechsler*, der in Verbindung mit einem Gaschromatographen GC 2 der Firma Beckman benutzt werden kann. Die Abschwächung des Signals erfolgt in den Stufen $^1/_2$, $^1/_5$, $^1/_{10}$, $^1/_{20}$, $^1/_{50}$, $^1/_{100}$ und $^1/_{200}$. Die Werte der verwendeten Widerstände sind angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 144 (1960). U.S. Ind. Chem. Co., Cincinnati, Ohio (USA). D. Jentzsch

Papierchromatographie. D. Gunew[1] beschreibt einen einfachen Kunstgriff, mit dessen Hilfe *verhältnismäßig große Substanzmengen bzw. Lösungsvolumina zum Zwecke der papierchromatographischen Trennung* auf starke Keimprüfpapiere aufgetragen werden können. Solche Papiere liefern bei vergleichbarer Kapazität schärfere Trennungen als Säulen mit Cellulosepulver und sind handlicher als mit Rundfiltern gepackte Kolonnen. In einen dünnwandigen Polyäthylenschlauch von 5—7,5 cm ⌀ wird auf eine Länge von etwa 1 cm ein Streifen Keimprüfpapier eingeschoben, dessen Breite so zu bemessen ist, daß er knapp in den zusammengedrückten Schlauch hineinpaßt. Durch Erwärmen der Auflagefläche zwischen Schlauch und Papier, z. B. mit einem Lötkolben, oder auch durch Festklemmen, Annähen oder Ankleben wird der Plastikschlauch fest mit dem Papier verbunden. Nun pipettiert man die Lösung der zu trennenden Substanzen in das offene Ende des Schlauches, läßt sie in das Papier einsickern und füllt dann das Laufmittel in den Schlauch. Man kann auf diese Weise sowohl absteigend als auch aufsteigend arbeiten. Verf. zeigt die Wirksamkeit des Verfahrens am Beispiel der Trennung von je 5 mg *Naphthalinorange*, *Solway-Blau*, *Azo-Geranin*, *Fluorescein*, *Lissamin* und *Coomassie*, die als Lösung in 5 ml Wasser aufgetragen worden sind.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 281—283 (1960). Central Res. Labs., ICIANZ Ltd., Ascot Vale, Victoria (Australien). H. Hartkamp

J. Skolik[1] beschreibt *ein Eluiergerät für die Papierchromatographie*, das die gleichzeitige Extraktion einer beliebigen Anzahl von Filterpapierstreifen erlaubt. Ein quaderförmiger Behälter aus Plexiglas ist der Länge nach in einen kleineren Trog, der das Eluierungsmittel aufnimmt, und einen größeren Trog geteilt, in dessen Boden etwa 1 mm breite Schlitze angebracht sind, durch die oben voneinander abgebogene Filtrierpapierstreifen gezogen sind. Der Lösungsmitteltrog wird durch Papierbrücken mit den einzelnen Streifenpaaren verbunden. Die Substanzstreifen (unten zugespitzt) werden an die herunterhängenden feuchten Streifen gedrückt. Das Eluat kann in entsprechenden Glasgefäßen, am besten Meßkölbchen, gesammelt werden. Bei flüchtigen organischen Lösungsmitteln deckt man die Apparatur mit einer Glasglocke zu. Die Auswaschzeit kann durch Änderung der Breite und Papiersorten der Brücken variiert werden. Der Verf. verwendete Schl. & Sch.-Filtrierpapier Nr. 2315 sowie Whatman-Papier Nr. 3. Die Eluierapparatur wurde an Mikromengen von *Lupinusalkaloiden* (etwa 4—40 μg) erprobt. Die Differenz von aufgetragener und gefundener Menge betrug zwischen — 3,85 und + 2,08%.

[1] J. Chromatogr. (Amst.) **3**, 273—275 (1960). Poln. Akad. Wiss., Poznań. R. Hönigschmid-Grossich

Die störende Gasentwicklung an den Elektroden von Elektrophoreseapparaturen vermeiden R. Neihof und S. Schuldiner[1] durch Verwendung von Palladium als Elektrodenmaterial. Die Fähigkeit des Palladiums, große Mengen von elementarem Wasserstoff zu lösen, bewirkt, daß an der Kathode die Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff erst nach sehr langdauerndem Stromfluß einsetzt, nämlich dann, wenn die maximale Wasserstoffbeladung der Palladiumkathode (Gewichtsverhältnis Wasserstoff: Palladium = 0,9) erreicht ist. Führt man die

Kathode als dünnwandiges Palladiumrohr aus, das von Luft durchströmt wird, dann diffundiert der Wasserstoff an die Innenwand des Rohres und reagiert dort mit dem Luftsauerstoff zu Wasser; eine solche Kathode ist für Dauerbetrieb geeignet. Als Anode verwenden die Verff. mit Wasserstoff beladenes Palladium, das den abgeschiedenen Sauerstoff zu Wasser bindet. Für Dauerbetrieb wird ein von Wasserstoff durchströmtes Palladiumrohr als Anode empfohlen. Als Elektroden können auch Palladiumrohre mit innerer Ableitelektrode, z. B. Ag/AgCl, verwendet werden. — Bei der Benutzung der Elektroden ist eine zu hohe Wasserstoffbeladung (Gewichtsverhältnis H_2: Pd über 0,6) zu vermeiden, weil das Volumen der Elektroden bei stärkerer Belastung zunimmt und das Palladium bei wiederholter Be- und Entladung allmählich brüchig wird. Beim Arbeiten in halogenidhaltigen Lösungen muß auch eine völlige Erschöpfung der Wasserstoffbeladung vermieden werden, weil dann das Palladium zu löslichen Palladiumhalogeniden reagiert.

[1] Nature (London) **185**, 526—527 (1960). U.S. Naval Res. Lab., Washington, D.C. (USA). H. Hartkamp

Potentiometrische Titrationen. *In einer Übersicht zur potentiometrischen Titration* hat H. L. Kies[1] die *klassische Potentiometrie* (ohne Stromfluß), die *elektrolytische Differenzialpotentiometrie* (derivative polarographische Titration bei konstanter Stromstärke) und die *Polarovoltrie* (bei veränderlicher Stromstärke) behandelt und das Entstehen der Titrationskurven bei diesen Verfahren eingehend erläutert und diskutiert, speziell für die *Titration von Eisen(III) mit Titan(III)*, von *Eisen(II) mit Cer(IV)*, *Permanganat oder Vanadat*, von *Antimon mit Bromat oder Permanganat*, von *Mangan(II) mit Permanganat*, von *Thiosulfat mit Jod* sowie von *Cyanid und Chlorid mit Silber*. Auch auf die Potentiometrie an der kurzgeschlossenen Kette wird kurz eingegangen.

[1] Chem. Weekbl. **56**, 13—20 (1960) [Holländisch]. Techn. Hochschule Delft (Niederlande). K. Cruse

Xylenolorange, welches bei komplexometrischen Titrationen als Indicator verwendet wird, kann sich nach R. Přibil[1] in wäßriger Lösung langsam zersetzen, wobei seine Farbeigenschaften verloren gehen. So geben einen Monat alte Lösungen mit Th-, Bi-, Pb- oder Zn-Salzlösungen keine oder nur eine ganz schwache Rotfärbung. Dagegen tritt die intensive Rotviolettfärbung mit Kupfer auch mit diesen gealterten Lösungen noch ein. Dadurch kann Xylenolorange als spezifischer Indicator für Kupfer dienen. Die Erscheinung wird damit erklärt, daß in wäßriger Lösung langsam Decarboxylierung stattfindet, wodurch andere komplexbildende Gruppen entstehen, die noch mit Kupfer reagieren können, aber nicht mehr mit Th, Bi, Pb oder Zn. — Frisch bereitete Lösungen von Xylenolorange können gekocht oder zur Trockne eingedampft oder mehrere Tage auf 60° C erhitzt werden, ohne daß Zersetzung eintritt. Ebenso können essig- oder salzsaure Lösungen gekocht werden. Dagegen tritt beim Kochen mit Salpetersäure oder Natronlauge rasch Zersetzung ein. Durch Luftsauerstoff werden die Lösungen nicht verändert, wohl aber durch stärkere Oxydationsmittel, wie H_2O_2 und Cer(IV)-sulfat. Auch durch PbO_2 wird Xylenolorange zersetzt, wobei aber wieder die Indicatoreigenschaften gegen Kupfer weitgehend erhalten bleiben.

[1] Talanta (London) **3**, 200—201 (1959). Acad. Sci., Prag (ČSR). G. Denk

Die Reaktionen einiger Metalle mit Thioacetamid besprechen E. H. Swift und F. C. Anson[1] an Hand von Literaturangaben. Die Sulfidfällung kann, wie z. B. bei *Silber* und *Quecksilber*, bei niedrigen p_H-Werten durch Hydrolyse des Thioacetamids vor sich gehen oder bei höheren p_H-Werten durch eine direkte Reaktion des Metallions mit Thioacetamid über eine intermediär auftretende Komplexverbindung.

Cu^{II} kann, wenigstens teilweise, zu Cu^{I} reduziert werden, welches einen sehr beständigen Thioacetamidkomplex bildet. — Eigene Untersuchungen zeigen, daß *durch Zusatz von Hydrazin* zu Lösungen mit p_H 4—7 die *Fällung durch Thioacetamid beschleunigt* wird. In einer Lösung, die mit einem Essigsäure-Acetatpuffer auf p_H 5 gebracht wird und die 0,08 n an Hydrazin und 0,03 n an Thioacetamid ist, steigt die Fällungsgeschwindigkeit auf das 16000fache.

[1] Talanta (London) **3**, 296—297 (1960). Inst. Techn. Pasadena, Calif. (USA). G. Denk

Zur Analyse eines Dreikomponentengemisches durch *Messung der optischen Polarisation und der Dichte* geben J. E. Hawkins und T. W. Vogh[1] eine Methode an, wonach die Bestandteile, deren Molvolumina additiv sein müssen ($V_{gem} = V_1 + V_2 + V_3$), errechnet werden können. Da die Dichte und der Brechungsindex von binären Gemischen der Monoterpene mit ihrer Zusammensetzung sich linear ändern, läßt sich eine kleine Abweichung der Additivität von Molvolumina der Bestandteile erwarten. So lassen sich für den Fall der *thermischen Isomerisierungsprodukte* von *β-Pinen*, hauptsächlich *Limonen* und *Myrcen* — folgende Gleichungen ableiten: $W_\beta + W_L + W_M = 1$; $1/d_P = W_\beta/d_\beta + W_L/d_L + W_M/d_M + kW_\beta W_M$ und $[\alpha]_P = [\alpha]_\beta W_\beta + [\alpha]_L W_L + [\alpha]_M W_M$, wobei W die gesuchten Gewichtsanteile, d die Dichte und $[\alpha]$ die spezifische Rotation der betreffenden Komponenten darstellen. Der k-Wert in der zweiten Gleichung kann durch Dichtemessung der beiden Komponenten von bekannten Gemischen ermittelt werden. Die Methode wird im Falle von drei bekannten Gemischen angewandt. Die Berechnung nach obigen Gleichungen ergibt sehr kleine Abweichungen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 437—438 (1960). Univ. Gainesville, Fla. (USA). S. Prakash

Über die Beeinflussung viscosimetrischer Messungen durch die kinetische Energie stellen M. R. Cannon, R. E. Manning und J. D. Bell[1] Überlegungen an. Die Korrektur erlangt meist nur Bedeutung, wenn die Viscosität < 1,5 Centistokes ist. Verf. bauen ein Capillarviskosimeter vom Typ Ubbelohde, dessen Abmessungen so sind, daß Korrekturen für die kinetische Energie bei Viscositäten bis herab zu 0,4 cs vernachlässigt werden können. Der Apparat eignet sich in 12 verschiedenen Größen für Flüssigkeiten mit Viscositäten zwischen 0,2 und 20000 cs. Für die Messung wird nur 1 ml Flüssigkeit gebraucht.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 355—358 (1960). State Univ., Univ. Park, Pa. und Cannon Instrument Co., State College, Pa. (USA). G. Denk

Mikrowaagen. Wieweit verschiedene Unterlagen die *Mikrowaagen vor Schwingungen schützen*, untersucht E. Kissa[1]. Unterlagen mit Federn schützen meist gut, nur nicht bei Schwingungen mit sehr niedriger Frequenz. Starre Unterlagen bieten im allgemeinen keinen genügenden Schutz; lediglich bei der Mettler-Mikrowaage sind sie brauchbar, sofern die Erschütterungen nicht zu heftig sind.

[1] Microchemic. J. **4**, 89—95 (1960). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware (USA). G. Denk

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Den Bau eines Ofens für die Elementaranalyse, der weitgehend automatisch arbeitet, beschreibt E. Kimura[1]. Verwendet wird dabei als wesentliches Steuerorgan ein Hartley-Oscillator, der die Heizung der Heizwicklungen regelt, die, über einen Gleichrichter gespeist, angekoppelt sind. Die Heizwicklungen, in 4 Abschnitte

geteilt, sorgen für die Sauerstoffreinigung, für die Verbrennung, für einen Oxydationsbeschleuniger zur Absorption von für die Analyse unwesentlichen Gasen und für eine Zone konstanter Temperatur. Zur Regelung der Heizung in der Verbrennungszone dient ein automatischer Regulator mit doppelter Wirkung, indem eine Kontrolle des Drucks in der Zone für eine entsprechende Veränderung eines Kondensators, d. h. der zugeführten Heizenergie sorgt. Ebenso wird die temperaturkonstante Zone letzten Endes durch einen Kondensator gesteuert, indem der Druck in einem abgeschlossenen Raum auf die Füllhöhe eines Kondensators wirkt. Einzelheiten der Konstruktion und der Schaltungen müssen dem Original entnommen werden.

[1] Jap. Analyst 8, 767—773 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokyo (Japan). K. Cruse

Die Bestimmung von Deuterium in organischen Verbindungen durch Auswertung der HDO-Bande bei 2520 cm^{-1} wird von R. N. Jones und M. A. MacKenzie[1] eingehend überprüft und verbessert. Die Substanz wird zunächst in bekannter Weise im geschlossenen Gefäß mit Kupferoxyd verbrannt, das Reaktionsprodukt in eine Ampulle gesammelt, in die Destillationsapparatur übergeführt, die Ampulle dort nach Evakuieren zerschlagen, mit einer vorgegebenen Menge Wasser, das 0,3% D_2O enthält, verdünnt und nach Einstellung des HDO-Gleichgewichtes in 2 Schritten im Hochvakuum destilliert. Das zweite Destillat wird in einem abnehmbaren Sammler aufgefangen und von dort mittels einer Injektionsspritze quantitativ in die Meßküvette übergeführt. Als Vergleichslösung dient Wasser. Die Eichgerade verläuft bis 0,7% Deuteriumoxyd linear. Für Genauigkeitsmessungen haben sich wegen des besseren Temperaturausgleichs Doppelstrahlgeräte besonders bewährt. Die Arbeit enthält eine Darstellung der benutzten Apparatur und eine bis in alle Einzelheiten gehende Arbeitsvorschrift.

[1] Talanta (London) **3**, 356—363 (1960). Nat. Res. Council, Ottawa (Canada). H. Specker

Für die radiometrische Analyse von tritium-markierten organischen Verbindungen durch Gaschromatographie schlagen F. Cacace und Inam-Ul-Haq[1] eine Apparatur vor, die zur Aktivitätsmessung eine Ionisationskammer von 100 ml Inhalt besitzt, einen Gasdurchsatz von etwa 10 l/Std einschließlich Trägergas erlaubt und die Analyse von organischen Verbindungen mit KP bis 150° C zuläßt. Aktivitäten von einigen mμc können noch nachgewiesen, über 20 mμc quantitativ ausgewertet werden. Die Substanzmengen variieren von 0,1—10 mg. Eichmessungen werden mit einer Fehlerbreite von $\pm$ 2,4% angegeben. Die Apparatur eignet sich auch für andere energieschwache β-Strahler wie ^{14}C und ^{35}S.

[1] Science (Lancaster, Pa.) **131**, 732—733 (1960). Univ. Rom (Italien). A. Spang

Zur photometrischen Mikro-Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen kann nach M. Kasagi und M. Ito[1] die Pyridin-Pyrazolon-Methode in Tetrachlorkohlenstoff Anwendung finden. Die Bestimmung wird unmittelbar in der schwefelsauren Aufschlußlösung durchgeführt, nachdem diese mittels Natriumacetat auf p_H 3,8 eingestellt worden ist. Bei Verwendung von Quecksilbersalz oder Selen als Aufschlußkatalysatoren ergaben sich konstante positive Fehler.

[1] Jap. Analyst **9**, 105—109 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Defence Academy (Japan). H. Garschagen

Einen Kohlendioxyd-Druckregulator für die Mikro-Dumas-Methode beschreiben C. Dipietro, W. A. Sassaman und Ch. Merritt jr.[1]. Der in Abb. 1 skizzierte Apparat, der die Mängel anderer Konstruktionen vermeidet, hat als

wesentlichen Bestandteil das unten geschlossene Einleitungsrohr, das etwa 12 mm vom Ende eine Öffnung besitzt. Ein Gummischlauch mit einem etwa 8 mm langen Querschlitz ist so auf dem Rohr befestigt, daß die Öffnungen übereinstimmen. Der CO_2-Druck wird durch die Höhe der Quecksilbersäule über dem Gummiventil bestimmt. Der Druck kann mit Hilfe des angeschlossenen Manometers gemessen werden. Der CO_2-Überschuß entweicht in kleinen Blasen. Der Glaswollpfropfen im Seitenarm hält etwa mitgeführte Quecksilbertröpfchen zurück. Die in den Laboratoriumsraum austretende Menge Quecksilberdampf ist sehr gering und nicht gesundheitsgefährdend.

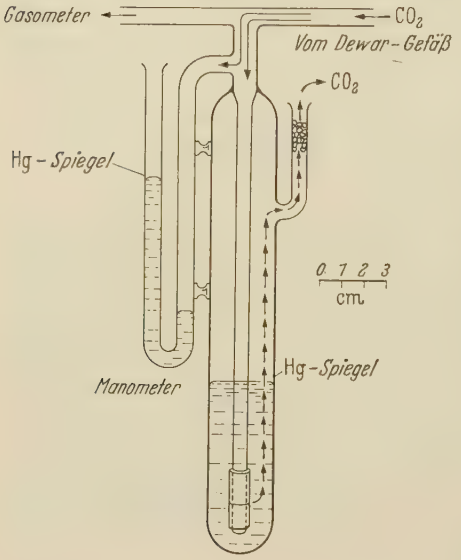


Abb. 1. Kohlendioxyd-Druckregulator nach DIPIETRO u. Mitarb.

[1] Microchem. J. **4**, 97—99 (1960). Quartermaster Res. & Engng. Center U.S. Army, Natick, Massachusetts. A. KURTENACKER

2. Qualitative und quantitative Analyse

Die Lage der C-H-Valenzschwingungen in den IR-Spektren *von aliphatischen Ketten- und Ringverbindungen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten (Carbonsäuren, Aldehyden, Aminen, Alkylaminen, Nitro- Halogen- und Methoxyverbindungen, Epoxyden)* ist Gegenstand einer systematischen Übersicht von S. E. WIBERLEY, S. C. BUNCE und W. H. BAUER[1]. Die von den Verff. angegebene Struktursystematik der C-H-Valenzschwingungen stützt sich einerseits auf Literaturangaben, andererseits auf neue IR-spektroskopische Messungen (Lithiumfluorid-Optik), die die Verff. an 10 Cyclobutanderivaten und 60 aromatischen Verbindungen vorgenommen haben. Die IR-Spektren dieser Substanzen sind auszugsweise im Original abgebildet. Dort sind auch zahlreiche Einzelheiten über den Einfluß des Molekülgerüstes auf die C-H-Frequenzen zu finden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 217—221 (1960). Rensselaer Polytechn. Inst., Troy, N. Y. (USA). H. HARTKAMP

Die papierchromatographische Trennung langkettiger aliphatischer Alkohole gelingt nach H. P. KAUFMANN und G. KESSEN[1], wenn man mit Allylisocyanat in die N-Allylurethane überführt. Die Allylurethane der gradzahligen Alkohole bis zu einer Kettenlänge von 22 C-Atomen lassen sich im System Undecan (stationär) und Eisessig-Acetonitril (3:2) (mobil) aufsteigend einwandfrei trennen. Höhere Alkohole können mit dem Fließmittel abs. Äthanol-Acetonitril (7:3) getrennt werden, wenn man für völligen Ausschluß von Wasser sorgt. Verff. ziehen es jedoch vor, bei C-Zahlen von 16—30 die Allylurethane in die Quecksilberacetat-Methanol-Additionsverbindungen überzuführen, die anschließend mit Eisessig-Acetonitril als Fließmittel getrennt werden können. — *Herstellung der Allylurethane und ihrer Quecksilberacetat-Addukte.* 2 g des Alkohols oder Alkoholgemisches werden mit der doppelten molaren Menge an Allylisocyanat in 10%iger benzolischer Lösung durch

2stündiges Erhitzen unter Rückfluß in das Urethan übergeführt. Anschließend dampft man das Lösungsmittel zusammen mit dem überschüssigen Reagens im Vakuum auf dem Wasserbad ab und nimmt den Rückstand mit so viel Benzol oder Toluol auf, daß eine 1%ige Lösung des Urethans entsteht. — Zur Darstellung der Quecksilber-Additionsverbindungen der Allylurethane wägt man 0,1 g der Allylurethane ein, versetzt mit 10 ml einer gesätt. Lösung von Quecksilberacetat in Methanol und erhitzt das Gemisch 10 min unter Rückfluß. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit 10 ml trockenem Benzol unter leichtem Erwärmen gelöst, wobei das überschüssige Quecksilberacetat zurückbleibt. Nach Filtration erhält man eine etwa 1%ige Lösung der Allylurethane in Form der Quecksilber-Additionsverbindungen. — *Imprägnierung und Vorbereitung der Papiere.* Ein Streifen Schl. & Sch.-Papier Nr. 2040b von der erforderlichen Länge wird mit einer Startlinie 2 cm vom unteren Rand versehen und langsam durch eine Schale mit „Undecan stand." gezogen (zu beziehen von der Fa. Haltermann, Hamburg-Wilhelmsburg). Nach Beseitigung der Hauptmenge des Undecans durch kurzes Abpressen mit der Hand zwischen Filtrierpapier wird der Papierstreifen zwischen Filterpapier und 2 Glasplatten etwa 45 min mit einem Gewicht von 5 kg beschwert. Nun läßt man bei Alkoholen von 10—22 C-Atomen bis zu 70 μg, bei längerkettigen 5—10 μg der Allylurethane in 1%iger Benzol- oder Toluollösung an markierten Startpunkten auftropfen und läßt eine weitere Stunde an der Luft unter gelegentlichem Umwenden liegen. Der Imprägnierungsgrad (Gramm Imprägnierungsmittel/Gramm Papier) beträgt dann, wie durch Wägung der Papiere kontrolliert werden muß, etwa 0,12—0,16. Diese Imprägnierungsdichte erwies sich für eine saubere Trennung als die vorteilhafteste. Bei geringerer Imprägnierung tritt Schweifbildung, bei stärkerer eine wesentliche Verlängerung der Entwicklungszeiten und eine Verkleinerung der R_f-Werte ein. — *Entwicklung und Anfärbung der Chromatogramme.* Die so vorbereiteten Streifen werden in den Chromatographier-Zylinder derart eingehängt, daß sie etwa 3—5 mm in die mobile Phase eintauchen. Der Dampfraum des Zylinders muß vorher mit der Entwicklungsflüssigkeit gesättigt sein. Es empfiehlt sich auch eine Sättigung der mobilen mit der stationären Phase bei der Arbeitstemperatur von 22—23° C, da die stationäre Phase sonst während der Entwicklung ausgewaschen wird. Das entwickelte Chromatogramm trocknet man 1 Std bei 120° C im Trockenschrank und behandelt es 30 min mit einer 1%igen wäßrigen Lösung von Quecksilberacetat, der zur Verhinderung der Hydrolyse 1% Eisessig zugesetzt ist. Längere Behandlung mit Quecksilberacetat ist schädlich, da sie zu einer nicht mehr auswaschbaren Untergrundfärbung führt. Der Reagensüberschuß wird durch 3stündiges Waschen in fließendem Wasser herausgelöst und das Chromatogramm an der Luft angetrocknet. Zur Überführung des angelagerten Quecksilberacetats in Quecksilbersulfid durch „Räuchern" gibt man in einen Chromatographier-Zylinder etwa 50 ml konz. Salzsäure, hängt das Chromatogramm auf und leitet durch den doppelt durchbohrten Stopfen Schwefelwasserstoff ein. Nach 30 min haben die Flecken ihre größte Farbtiefe erreicht.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **317**, 43—48 (1959). Univ. Münster i. W.

H. Garschagen

Über die Isolierung und Identifizierung der bei der Autoxydation von Ammoniumlinolat entstehenden Carbonylverbindungen berichtet H. T. Badings[1]. Die Autoxydation wurde nach A. L. Tappel[2] vorgenommen, indem eine Lösung von 0,02 m Ammoniumlinolat in 0,1 m Phosphatpuffer p_H 6,9, die 10^{-4} m Kupfersulfat als Katalysator enthielt, in einer Warburg-Apparatur bei 37,2° C so lange der Luft ausgesetzt wurde, bis $^1/_2$ Mol O_2 je Mol Linolat aufgenommen wurde. Nach Extraktion mit Benzol wurden die entstandenen Carbonylverbindungen in Dinitrophenylhydrazone übergeführt und diese mit Hilfe von verteilungs- und adsorptions-

chromatographischen Methoden[3] aufgetrennt. Verf. konnte aufzeigen, daß als *Hauptoxydationsprodukte n-Hexanal, 2-Octenal* und *2,4-Decadienal* entstanden sind. Dieses Ergebnis steht in bester Übereinstimmung mit den für die Autoxydation von ungesättigten Fetten aufgestellten Theorien.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **36**, 648—650 (1959). Techn. Univ., Delft (Niederlande). — [2] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 252 (1955). — [3] VAN DUIN, H.: Nature **180**, 1473 (1957); Neth. Milk and Dairy J. **12**, 74, 81 (1958); vgl. diese Z. **163**, 284 (1958). H. GARSCHAGEN

Über die quantitative papierchromatographische Analyse der Fettsäuren mit Hilfe des direkten photometrischen Verfahrens berichtet A. SEHER[1]. Die bereits früher[2] beschriebene quantitative Auswertung wird einer systematischen theoretischen und experimentellen Untersuchung unterzogen. Mögliche Fehlerquellen werden aufgezeigt und Wege zu ihrer Ausschaltung gewiesen. Für die Anfärbung der Kupferseifen mit Hilfe von Rubeanwasserstoff wird folgende *Arbeitsvorschrift* gegeben: Man legt die getrockneten Chromatogramme 45 min in eine Mischung aus 10 ml kalt gesätt. Kupferacetatlösung und 990 ml Wasser, wäscht dann 90 min in fließendem Wasser, taucht 30 min in eine 0,1%ige alkoholische Lösung von Rubeanwasserstoff mit 0,5% Ammoniak, wäscht nochmals 30 min in fließendem Wasser und läßt an der Luft trocknen. Es ergibt sich ein Vertrauensbereich für die photometrisch bestimmte Fettsäuremenge von $\pm$ 3%.

[1] Fette u. Seifen **61**, 855—859 (1959). Dtsch. Inst. f. Fettforsch., Münster (Westf.). — [2] SEHER, A.: Fette u. Seifen **57**, 883 (1955); **58**, 498 (1956); vgl. diese Z. **159**, 233 (1957/58). H. GARSCHAGEN

Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung hochungesättigter Fettsäuren verwendet T. MIYAKAWA[1] die *Papierchromatographie*. Als Versuchsmaterial dient Tintenfisch- und Makrelenhechtöl, die zur Gewinnung der freien Fettsäuren mit alkoholischer Kalilauge verseift werden; nach Entfernung des Unverseifbaren mit Petroläther wird mit verd. Salzsäure angesäuert, worauf die Fettsäuren wie üblich isoliert werden. Bei der Papierchromatographie der Fettsäuren dient als stationäre Phase Undecan und als mobile Phase Acetonitril-Eisessig (7:5 bis 1:2). Es wird das Papier Toyo Nr. 51 in Streifen von 6×40 cm benutzt und aufsteigend gearbeitet. Die Entwicklungszeit beträgt 5—8 Std. Die Anfärbung erfolgt mit Kupferacetat und Kaliumhexacyanoferrat(II) nach der Vorschrift von H. P. KAUFMANN und W. H. NITSCH[2]. Zur quantitativen Auswertung wird die photometrische Methode von A. SEHER[3] benutzt. Gemessen wird mit dem Shimazu-Spektralphotometer für Papierchromatographie mit Filter Nr. 6 (470 nm). Die hochungesättigten Fettsäuren erscheinen als intensiver Fleck oberhalb der Linolensäure. Nach Hydrierung der Fettsäuren verschwindet dieser Fleck vollständig. Die Ergebnisse dieser Analyse stimmen mit denen der Lithiumsalz-Aceton-Methode von M. TSUJIMOTO[4] ebenso mit den Ergebnissen gravimetrischer Analysen gut überein. Die nach den oben beschriebenen Verfahren aus Tintenfisch-Fettsäuren abgetrennten hochungesättigten Fettsäuren werden hydriert und anschließend die erhaltenen gesättigten Fettsäuren papierchromatographisch getrennt. Die Mischung der hochungesättigten Fettsäuren besteht danach aus einem Gemisch von mindestens 4 verschiedenen Säuren der Kettenlänge C_{16}—C_{22}, außerdem sind noch kleine Anteile von C_{24}- und C_{26}-Säuren darin enthalten.

[1] Fette u. Seifen **61**, 850—855 (1959). Ind. Res. Inst. Osaka (Japan). — [2] Fette u. Seifen **57**, 473 (1955); vgl. diese Z. **150**, 319 (1956). — [3] Fette u. Seifen **58**, 498 (1956); vgl. diese Z. **159**, 233 (1957/58). — [4] J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bindg. **23**, 1007 (1920); **26**, 891 (1923); Chem. Umschau Gebiete Fette, Öle, Wachse, Harze **33**, 285 (1926). JOHANNA SEPP

Die Ausmessung von Radialpapierchromatogrammen ungesättigter Fettsäuren (Öl- und Linolsäure) mit dem Mikrophotometer beschreibt H. Sulser[1]. Er stützt sich auf die von L. Rutter[2] angegebene Radialtechnik, wobei das Fließmittel durch einen Papierstreifen zugeführt wird, dem der Verf. eine brückenartige Verengung gegeben hat. Die Substanz wird vor dieser Verengung aufgetragen. Dadurch kann allerdings nur jeweils eine einzige Probe analysiert werden. Das Papier (Schl. & Sch. 2043b oder 2040b) wird mit Paraffin imprägniert. Als Fließmittel dient 84%ige Essigsäure. Zum Anfärben wird das Perjodat-Permanganat-Benzidin-Reagens nach M. L. Wolfrom und J. B. Miller[3] verwendet. Nach Anfärben werden die Chromatogramme photographiert. Die daraus hergestellten Diapositive werden im Mikrophotometer durch Messung der Schwärzung ausgewertet. An Hand von Mischungen aus Öl- und Linolsäure bekannter Zusammensetzung wird die Brauchbarkeit des Verfahrens belegt.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **50**, 275–286 (1959). Eidgen. Gesundheitsamt, Bern (Schweiz). — [2] Nature **161**, 435 (1948). — [3] Analyt. Chemistry **28**, 1037 (1956); vgl. diese Z. **155**, 300 (1957). L. Acker

Die Methylester von Fettsäuren C_8—C_{26}, darunter ungeradzahlige, gesättigte, ungesättigte und Isoverbindungen, untersuchen J. C. Hawke, R. P. Hansen und F. B. Shorland[1] gaschromatographisch an 3 verschiedenen stationären Phasen, nämlich Siliconfett (Dow Corning Corp.), Apiezon M (Shell Chemicals Ltd.) und Polyäthylenglykolsuccinat auf Celite 545 (48–85 mesh) im Verhältnis 1:4. Die ermittelten Retentionsvolumina, bezogen auf Methylmyristat, sind für die 3 stationären Phasen und 200° C in einer Tabelle angegeben. Die Logarithmen der Retentionsvolumina zeigen in einem Diagramm in allen 3 Fällen eine lineare Abhängigkeit von den Atomnummern.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 547–551 (1959). Dep. Sci. Ind. Res., Wellington (Neuseeland). Margot Zimmermann

Eine besondere Arbeitsweise für die Identifizierung von gaschromatographisch getrennten, ^{14}C-markierten Fettsäuremethylestern beschreiben A. Karmen und H. R. Tritsch[1]. Dabei wird nach der Trennsäule eine kurze, kühlere Säule angebracht, in der die einzelnen Fraktionen vollständig zurückgehalten werden. Diese Säule ist mit Anthracenkristallen gefüllt, die in üblicher Weise mit einer stationären Phase belegt sind (z. B. Siliconöl, Dow Corning 550). Die Kristalle erlauben eine einfache und empfindliche Scintillationsmessung.

[1] Nature (London) **186**, 150–151 (1960). Nat. Heart Inst., Bethesda, Md. USA). D. Jentzsch

Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Harnstoff entwickelt J. Fuchs[1]. (Als Grundlage dient die bekannte Reaktion von Harnstoff mit Hypochlorit. Der Harnstoff wird mit einem großen Überschuß $Ba(OCl)_2$ oxydiert. Die dabei entstehende Kohlensäure fällt als $BaCO_3$ aus und kann gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt werden. Wichtig für die quantitative Fällung des Carbonats ist der p_H-Wert. Man wählt zweckmäßig einen Anfangs-p_H-Wert von 9, der im Laufe der Reaktion auf 8,0–8,5 absinkt. — *Arbeitsweise. Darstellung der Bariumhypochloritlösung.* Man leitet in eine gesätt. $Ba(OH)_2$-Lösung so lange Chlor ein, bis der p_H-Wert 9 erreicht ist. Den Oxydationswert dieser Lösung (etwa 3,6–6 g HOCl/l) bestimmt man jodometrisch. Die Lösung wird vor Gebrauch filtriert. — 50 ml neutrale Harnstofflösung mit 20–150 mg Harnstoff werden aufgekocht, abgekühlt und in einem 300 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 6 ml 0,1 n Salpetersäure und 200 ml $Ba(OCl)_2$-Lösung versetzt. Der Kolben wird schnell verschlossen und 10 min

stehengelassen. Dann setzt man so viel gesätt. $Ba(OH)_2$-Lösung zu, bis ein flockiger Niederschlag entsteht, der schnell zu Boden sinkt. Mit 1 Tr. Phenolphthalein wird auf die Alkalität geprüft. Die Lösung soll einige Sekunden rot gefärbt bleiben. Man schüttelt noch einmal gut durch und filtriert nach 2 min durch einen G 4-Filtertiegel ab. Der Filtertiegel darf nie leergesaugt werden, da sonst CO_2 aus der Luft mit dem Bariumhydroxyd reagiert. Man spült mit heißem Wasser nach, wäscht den Niederschlag im Tiegel gut mit ausgekochtem heißem Wasser und zuletzt mit 50%igem Alkohol. Den Tiegel mit Niederschlag überführt man in ein Becherglas mit Wasser und löst mit 20—70 ml 0,1 n Salzsäure (genau gemessen) unter Erwärmen. Nach dem Abkühlen wird der Überschuß mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein zurücktitriert. 1 ml 0,1 n Salzsäure = 9,868 mg $BaCO_3$ = 3,004 mg Harnstoff. Eine Bestimmung dauert etwa 30 min. Die Fehler betragen bei der titrimetrischen Endbestimmung nur $\pm 0{,}3\%$ im Durchschnitt; bei der gravimetrischen Endbestimmung liegen sie etwas höher. — Bei *Harnstoffmengen unter 50 mg* findet man zu hohe Werte. Man wendet dann einen noch größeren Reagensüberschuß an (2,7—3,3fach) und kann auch noch 20—50 mg Harnstoff gut bestimmen. Für 10 mg Harnstoff sind bei dieser Arbeitsweise etwa 20 Mole HOCl auf 1 Mol Harnstoff erforderlich, wenn man einigermaßen brauchbare Werte erhalten will. Deshalb wird bei kleineren Konzentrationen die Lösung vor der Analyse konzentriert. Und zwar dampft man alkalisch unter Zuhilfenahme eines modifizierten Göckelaufsatzes (Abb. 1) nach folgender Vorschrift ein: Die Lösung wird in einem Erlenmeyer-Kolben von 250—1000 ml zur Entfernung von freier Kohlensäure kurz aufgekocht (2 min) und mit dem Göckelaufsatz mit aufgesetztem Natronasbestrohr *S* verschlossen. Durch den Einfülltrichter *E* werden 5 ml carbonatfreie 0,1 n Natronlauge zugegeben. Dann entfernt man *S* und dampft auf 30—50 ml ein. Das Kondensat wird durch *H* abgelassen und das Natronasbestrohr wieder aufgesetzt. Man läßt abkühlen, gibt durch den Trichter *E* etwa 8 ml 0,1 n Salzsäure zu und führt dann die Analyse wie oben beschrieben weiter durch. Die Bestimmung dauert jetzt etwa 1 Std.

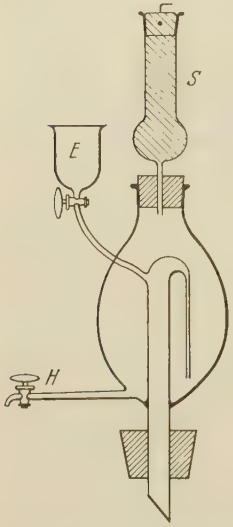


Abb. 1. Modifizierter Göckelaufsatz nach Fuchs

[1] Chemiker-Ztg. **84**, 102—106 (1960). Margot Zimmermann

Zur photometrischen Bestimmung von Glyoxylsäure verwenden M. Pesez und J. Bartos[1] die Reaktion mit Resorcin. Das entstehende Reaktionsprodukt ergibt mit alkoholischer Kalilauge in wasserfreier Lösung nach vorübergehender Blaufärbung eine violette Farbe; die Messung erfolgt bei 550 nm. Auch Glyoxal absorbiert bei dieser Wellenlänge, jedoch so gering, daß die Bestimmung der Glyoxylsäure selbst bei Anwesenheit gleicher Mengen an Glyoxal nicht beeinträchtigt wird. Auch *Polyhydroxyverbindungen* können nach dieser Methode bestimmt werden, wenn man sie zuvor mit Perjodat bei p_H 10 oxydiert. Hierbei wird Glyoxylsäure gebildet, die bei diesem p_H-Wert nicht weiter angegriffen wird. Überschüssiges Perjodat wird mit Äthylenglykol in Jodat übergeführt, das gesamte Jodat dann mit Silbersulfat gefällt. Verff. haben das Verfahren auf *Schleimsäure* und *Glucuronsäure* angewendet. — *Arbeitsweise. Bestimmung von Glyoxylsäure.* Man versetzt 1 ml der Probelösung (mit 20—100 μg Glyoxylsäure) mit 2 ml 1%iger Resorcinlösung in

Schwefelsäure (30:70) und erhitzt 5 min auf siedendem Wasserbad. Nach Abkühlen fügt man 5 ml Wasser zu und extrahiert mit 5 ml Äthylacetat. Zu 1 ml der organischen Phase gibt man 4 ml Äthanol sowie 0,5 ml alkoholische n Kalilauge und mißt innerhalb von 10 min bei 550 nm. Die Eichkurve stellt man mit Hilfe von Natriumglyoxylatlösung auf; einfacher ist die Herstellung einer Standardlösung durch Perjodatoxydation von Weinsäure: 1 ml einer wäßrigen Weinsäurelösung (0,5075 g Weinsäure + 67,7 ml 0,1 n Natronlauge in 100 ml) versetzt man mit 10 ml 0,05 m Perjodatlösung (siehe unten), nach 15 min mit 0,1 ml Äthylenglykol und nach weiteren 5 min mit 10 ml 0,05 n Silbersulfatlösung (siehe unten). Man füllt auf 50 ml auf und filtriert. — *Bestimmung von Schleimsäure.* Man versetzt 1 ml Probelösung (mit 5,25 mg Schleimsäure in 0,05 n Natronlauge) mit 10 ml 0,05 m Perjodatlösung (siehe unten) und nach 30 min mit 0,1 ml Äthylenglykol. Nach weiteren 5 min fügt man die zur Fällung des Jodats erforderliche Menge an 0,05 n Silbersulfatlösung (siehe unten) zu, füllt auf 50 ml auf und filtriert. Mit 1 ml des Filtrats führt man die photometrische Bestimmung wie oben beschrieben durch. — 0,05 *m Perjodatlösung.* Man löst 1,07 g $NaJO_4$ in Wasser, stellt mit n Natronlauge p_H 10 ein und füllt auf 100 ml auf. — 0,05 *n Silbersulfatlösung.* Man gibt 5 ml n Natronlauge zu 50 ml 0,1 n Silbernitratlösung, wäscht den Niederschlag durch Dekantieren, löst ihn dann mit n Schwefelsäure auf und ergänzt damit auf 100 ml. Der genaue Gehalt der Lösung wird durch Titration mit 0,1 n Thiocyanatlösung in Gegenwart von Fe^{3+}-Ionen festgestellt.

[1] Bull. Soc. chim. France **1960**, 481—482. Centre Rech. Roussel-Uclaf (Frankreich). F. Schärtl

Für die papierchromatographische (p-chr) Auftrennung sulfurierter Glucose empfiehlt D. A. Rees[1] folgendes *Verfahren.* Man entwickelt das Gemisch der durch Einwirkung von Pyridin-Schwefeltrioxyd auf Glucose (Gl) erhaltenen Sulfurierungsprodukte mit a) einer Lösung von 3 g Cetylpyridiniumchlorid (CPC) in 100 ml Butanol-Äthanol-Wasser (3:1:1, v/v) oder b) einer Lösung von 3 g CPC in 100 ml wassergesätt. Methyläthylketon, wofür bei Anwendung von a) 16 Std, von b) 3 Std benötigt werden. Die Sichtbarmachung der Komponenten erfolgt durch Besprühen der P-chr mit Silbernitrat-Natriumhydroxyd-Reagens[2], nachdem diese mit Chloroform ausgewaschen wurden, um überschüssiges CPC zu entfernen, oder durch Behandlung der lufttrockenen P-chr mit p-Anisidinhydrochlorid[3], wobei das Waschen entfällt, und Beobachtung im UV-Licht nach Erhitzen der Papiere. Es ergeben sich folgende R_f-Werte (Reihenfolge Fließmittel a und b): Gl: 0,21; 0,18. Gl-3-sulfat: 0,67; 0,85. Gl-6-sulfat: 0,41; 0,77. Gl-disulfate: 1,00; 1,00 (als geschlossene Zone).

[1] Nature (London) **185**, 309—310 (1960). Univ. Coll. Bangor (Wales). — [2] Trevelyan, W. E., D. P. Procter u. J. S. Harrison: Nature (London) **166**, 444 (1950); vgl. diese Z. **137**, 115 (1952/53). — [3] Hough, L., J. K. N. Jones u. W. H. Wadman: J. chem. Soc. (London) **1950**, 1702. K. Söllner

Die gaschromatographische Analyse von Benzol, Chlorbenzol, Phenyldichlorsilan, Diphenyl und Diphenyldichlorsilan, die bei der Erzeugung von Phenylchlorsilanen anfallen, beschreiben J. Franc und M. Wurst[1]. Die getrennten Komponenten werden in einem Elementaranalysenofen verbrannt, das Wasser wird in Wasserstoff umgewandelt und dieser dann bei Zimmertemperatur mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Die relativen Retentionsvolumina von 21 zum Teil chlorierten Verbindungen werden mitgeteilt, ebenso sind Korrekturfaktoren angegeben, um von der Fläche der Wasserstoffbande auf die Menge der untersuchten Substanz schließen zu können. Die Apparatur und das Verbrennungsrohr sind im

einzelnen beschrieben. Letzteres besteht aus Quarz und ist mit 3 verschiedenen Schichten beschickt (drahtförmigem Kupferoxyd, Bimsstein mit reduziertem Silber getränkt, Eisenspänen).

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 701—705 (1960). Forschungsinst. f. org. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). D. Jentzsch

Zur gaschromatographischen Trennung von m- und p-Xylol arbeitet W. A. Wiseman[1] bei Zimmertemperatur mit einer 17 m langen Capillarsäure (0,25 mm ⌀), die mit Dinonylphthalat gefüllt ist. Der Trennfaktor beträgt 1,05. Die Bestimmung wurde mit einem Argon-Ionisationsdetektor ausgeführt.

[1] Nature (London) **185**, 841—842 (1960). Gas Chromatography, Ltd., London (England). D. Jentzsch

Für die elektrophoretische Auftrennung und densitometrische Bestimmung der Flavonoide Kämpferol (1), Quercetin (2), Quercetagerol (3), Myricetin (4) und der Heteroside Robinosid (5), Quercitrosid (6), Isoquercitrosid (7), Rutosid (8) und Myricitrosid (9) empfehlen R. Paris und G. Faugeras[1] folgende *Arbeitsweise:* Man verdünnt 1 Teil einer Lösung von 56 g krist. Natriumborat und 6,7 g wasserfreiem Natriumsulfit in 1 l Wasser mit 6,5 Teilen Wasser und 2,5 Teilen Methanol und tränkt mit dieser Lösung Streifen von Papier d'Arches Nr. 302 (p_H 9,3). Den Startpunkt beschickt man entweder mit 0,2%igen methanolischen Lösungen der Reinsubstanzen oder mit flavonoidhaltigen methanolischen Pflanzenauszügen (z. B. aus Blättern von Corylus avellana L. oder aus Blüten von Robinia pseudoacacia L.) in Mengen von 1—5 μl, dann bringt man den Streifen in einen Pleuger-Apparat und entwickelt bei einer Stromstärke von 1 Milliamp./cm mit Spannungen von 9 V/cm (*A*), 12 V/cm (*B*) oder 20 V/cm (*C*) während 2 (für *A*) bzw. 3 (für *B* und *C*) Std. Die Substanzen wandern in der angegebenen Zeit mit folgenden Geschwindigkeiten (in Millimetern) gegen die Anode (Reihenfolge *A*, *B*, *C*): (1) 12; 22; 32. (2) 22; 33; 48. (3) 27; 41; 59. (4) 17; Zers.; Zers. (5) —; 34; 40. (6) —; 67; 86. (7) —; 61; 74. (8). —; 58; 63. (9). —; 63; 76. Für die densitometrische Bestimmung stellt man ein Densitometer Nr. 501 der Photovolt Corporation nach Unterlegen eines weißen Papierstreifens auf den 0-Punkt ein und ermittelt dann die Farbdichte der durch ihre gelbliche Färbung erkennbaren Substanzflecken nach der von den Verff. in einer früheren Arbeit[2] veröffentlichten Technik (Photos und Eichkurven im Original).

[1] Ann. pharm. franç. **18**, 29—36 (1960). Fac. Pharmac., Paris (Frankreich). — [2] Ann. pharm. franç. **13**, 359 (1955). K. Söllner

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Die Bestimmung von Methyl- oder Äthylquecksilberverbindungen und metallischem Quecksilber nebeneinander in der Luft* gelingt nach Y. Kimura und V. L. Miller[1] durch selektive Absorption. Eine Carbonat-Phosphatlösung absorbiert die quecksilberorganischen Verbindungen bei Mengen von 100—1000 μg praktisch quantitativ, während das metallische Quecksilber diese Lösung passiert und in der nächsten Waschflasche in einer schwefelsauren Kaliumpermanganatlösung festgehalten wird. Die Bestimmung der Quecksilberspuren

erfolgt getrennt in den beiden Absorptionsflüssigkeiten photometrisch nach der Dithizonmethode. Mit Hilfe der im Original abgebildeten Apparatur können in 1 m^3 Luft mehr als 10 μg Alkylquecksilberverbindungen bestimmt und von metallischem Quecksilber getrennt werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 420—424 (1960). State Univ., Puyallup, Wash. (USA). H. Garschagen

Über die Bestimmung kleiner Mengen Blei und Tetraäthylblei in der Luft, in den Auspuffgasen von Motoren usw. berichtet V. A. Chrustaleva[1] im Zuge hygienischer Untersuchungen. Das zu untersuchende Gas wird durch ein Watte- oder Papierfilter geleitet. Das Filter wird dann mit Schwefelsäure erhitzt und anschließend im Muffelofen bei 500—550° C 1—1½ Std geglüht. Der Rückstand von Bleisulfat wird in 3%iger Ammoniumacetatlösung gelöst. In der Lösung wird das Blei in bekannter Art mit Kaliumchromat nephelometrisch bestimmt.

[1] Gig. i Sanit. **25**, 57—60 (1960) [Russisch]. Inst. f. Hygiene u. Sanitätsw., Minist. f. Gesundheitsw., Moskau. O. Gautsch

Die Bestimmung von Mikrogrammengen von Nickel, Nickeltetracarbonyl und seinen Zersetzungsprodukten in der Luft beschreibt A. A. Beljakov[1]. Zum Zurückhalten der festen Teilchen aus dem Luftstrom wird Filterpapier verwendet (Apparatur abgebildet), während gasförmiges Carbonyl in 3 ml einer 1,5%igen alkoholischen Chloramin B-Lösung absorbiert wird, die mit 0,1 ml Salzsäure (1:1) angesäuert worden ist. Zur Nickelbestimmung werden die Papierfilter mit 2—4 ml 3%iger Salzsäure 10 min auf 100° C erhitzt. 0,5 ml der Lösung wird mit 3 ml der alkoholischen Chloraminlösung versetzt, nach 2—3 min gibt man 0,2 ml 10%ige Natronlauge und 0,6 ml 1%ige Dimethylglyoximlösung in 5%iger Natronlauge zu, verdünnt mit Wasser auf 8 ml und photometriert nach 15 min bei 496 nm. 1 μg Nickelcarbonyl (0,4 μg Ni) wird auf diese Art auf 10% genau festgestellt.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 158—159 (1960) [Russisch]. Inst. f. Arbeitshyg. u. Berufskrankheiten, Gorki. O. Gautsch

Wasser. *Zur Bestimmung von Jodid- und Jodatgehalten in Meerwasser* haben R. A. Barkley und T. G. Thompson[1] die Dead stop-Methode nach E. C. Potter und J. F. White[2] durch Verwendung eines Röhrenvoltmeters zur Ablesung der Spannung am Parallelwiderstand von 50 Megohm so weit verbessert, daß ein Stromfluß von 10^{-11} A noch ablesbar und damit eine direkte Analyse von $5 \cdot 10^{-7}$ m Jodlösungen noch ausführbar ist (10^{-11} Mol Jod entsprechen am Endpunkt noch $4 \cdot 10^{-11}$ A bzw. 2 mV). Zur *Analyse* werden 100 ml Meerwasser mit 10 ml 25%iger Essigsäure versetzt und 15 min mit Stickstoff von Sauerstoff befreit. Nach Zusatz von 1 ml 0,0002 n Thiosulfatlösung und einiger Kristalle Kaliumjodid wird mit 0,0005 n Jodatlösung zurücktitriert, indem die Gleichgewichtseinstellung jeweils für 30 sec abgewartet wird. Das Resultat, mit einer Blindprobe verglichen, liefert den Jodatgehalt. Zur Bestimmung des gesamten Jodgehaltes, also auch des Jodids, wird die mit Essigsäure versetzte Probe zuerst mit Brom oxydiert, auf dem Wasserbad auf die Hälfte eingeengt (Entfernung von Bromüberschuß), dann auf 100 ml aufgefüllt und wie zuvor titriert. Bei 10 Analysen für im Mittel 48,3 μg Jod/l betrug der Standardfehler 2,1 μg/l. 5 μg/l sind noch bestimmbar. Noch besser läßt sich der Gesamtjodatgehalt nach der katalytischen Methode von R. Lang[3] bestimmen. — *Arbeitsvorschrift.* In dem klar gefilterten Wasser wird zunächst der Chloridgehalt bestimmt, dann eine Probe von 25 ml so verdünnt, daß ein Chloridgehalt von 15‰ resultiert. Man vermischt dann 25 ml der verdünnten Probe mit 20 ml Arsenigsäurereagens (siehe unten). Jod katalysiert die Oxydation von Arsen(III) mit Cersulfat, die nach 1. Ordnung verläuft, in reproduzierbarer Weise mit einer

dem Jodgehalt linear proportional wachsenden Geschwindigkeitskonstanten. Zur Analyse werden daher aliquote Mengen 30 min im Wasserbad von 30° C temperiert und dann zu gegebenem Zeitpunkt mit 5 ml einer 0,016 n Cersulfatlösung in 1,5 n Schwefelsäure versetzt, die 3 Tage zuvor angesetzt und filtriert ist. Nach Ablauf bestimmter Zeiten werden die Reaktionen durch Zugabe von 1 ml Brucinlösung (2,5 g in 500 ml Wasser, 14 ml 36 n Schwefelsäure enthaltend) unterbrochen, da Brucin momentan mit Cer(IV) reagiert. Die nicht verbrauchte Cermenge wird spektralphotometrisch bei 440 nm bestimmt. Ein Vergleich mit Blindproben ist notwendig. Zur Aufstellung von Eichkurven wird ein künstlich hergestelltes Meerwasser verwendet. Jod, Jodid, Jodat und Perjodat werden nach dieser Methode zusammen erfaßt. Der Standardfehler liegt bei 1,3 μg/l. Auch hier sind noch 5 μg/l bestimmbar. Beide Methoden wurden zur Analyse von Wasserproben aus dem Nordost-Pazifik verwendet. — *Arsenigsäurereagens.* Man löst 19,8 g Arsentrioxyd in 200 ml warmem 8,0 g NaOH enthaltendem Wasser, verdünnt auf 800 ml, säuert mit 94 ml 18 n Schwefelsäure an und füllt auf 1 l auf.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 154—158 (1960). Univ. Seattle, Wash. (USA). — [2] J. appl. Chem. **7**, 309 (1957). — [3] Z. anorg. allg. Chem. **152**, 206 (1926); vgl. diese Z. **69**, 348 (1926). — Sandell, E. B., u. I. M. Kolthoff: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1426 (1934); vgl. diese Z. **113**, 453 (1938). K. Cruse

Zur Bestimmung von Wismut und Blei in Rohsilber verwenden K. Itsuki und M. Nagao[1] die *Wechselstrompolarographie.* Bi und Pb werden zunächst mit Eisenhydroxyd zusammen gefällt, die Lösung der Fällung in 1 n Salzsäure wird direkt polarographiert. Quantitative Analysen an den sehr guten Polarogrammen stehen in sehr guter Übereinstimmung mit photometrischen Bestimmungen des Wismutgehalts und mit Emissionsspektralanalysen des Bleigehalts.

[1] Jap. Analyst 8, 800—804 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Mitsubishi Metal a. Mining Co., Ltd., Osaka (Japan). K. Cruse

In ähnlicher Weise bestimmen K. Itsuki, B. Kobayashi und K. Nishino[1] den *Wismut- und Bleigehalt in Elektrolytsilber mittels square-wave-Polarographie.* Beste Ergebnisse werden allerdings erhalten, wenn das Eisen vor Aufnahme des Polarogramms reduziert wird. 0,001—0,0001% Bi bzw. Pb können nach dieser Methode noch gut bestimmt werden. Der Fehler ist mit dem der üblichen Polarographie mit Gleichstrom gleich, die aber einen größeren Zeitaufwand erfordert.

[1] Jap. Analyst 8, 804—807 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Mitsubishi Metal a. Mining Co., Ltd., Osaka (Japan). K. Cruse

Über die Bestimmung von Blei- und Zinkbleimengen in Indium und Thallium berichten V. A. Nazarenko, N. A. Fuga, G. V. Fljantikova und K. A. Esterlis[1]. *Zur Trennung von Mikrogrammengen Blei von Indium und Thallium,* die in Grammengen vorliegen, wird eine Mitfällung von Blei- mit Strontiumsulfat durchgeführt, wobei 0,1 μg Pb und auch mehr quantitativ von 40 mg Strontiumsulfat aus 100 ml Lösung unter Anwendung von Kaliumsulfat als Reagens mitgefällt werden. Im Sulfatniederschlag verbleiben 3—5% In und 2—3% Tl, die aber den weiteren Analysengang nicht stören, wenn spektrographisch mit den Linien Pb 2833,07 Å und Bi 2993,3 Å gearbeitet wird. Im Sulfatniederschlag befindliches Kalium (rund 5%) erhöht die Analysenwerte, deshalb müssen entsprechende Standardproben verwendet werden. — *Bei der Zinkbestimmung* wird der Pyridin-Rhodanidkomplex von Zink bei p_H 5 mit Chloroform extrahiert (analog wie bei Cadmium) und somit von den Hauptkomponenten getrennt. Indium stört nicht, wenn es als Tartratkomplex gebunden wird, Thallium wird vor der Extraktion

elektrolytisch entfernt und der Rest mit schwefliger Säure zum 1wertigen Zustand reduziert. Es fällt dann als Rhodanid aus. Das Zink wird colorimetrisch mit Dithizon bestimmt. Es ist darauf zu achten, daß kein 3wertiges Thallium mitextrahiert wird und daß etwaige Spuren von Ag, Hg, Cu, Ni, Co und Cd aus der Chloroformphase durch Behandlung mit 0,02 n Salzsäure entfernt werden. Es können 10^{-5} % Pb und $5 \cdot 10^{-5}$ % Zn je Gramm Indium oder Thallium erfaßt werden. Die Originalarbeit enthält ausführliche Arbeitsvorschriften.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 131—135 (1960) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. UkrainSSR. O. Gautsch

Zur Bestimmung der spurenweisen Verunreinigungen in chemisch reinem Silicium (das als Halbleiter dienen soll) empfehlen M. Bădănoiu, M. Fiti und C. Mănțescu[1] das Verfahren der *Radioaktivierung*, mit dem schon in Proben von nur 0,1 g 4 verschiedene Beimengungen nebeneinander qualitativ und quantitativ festgestellt werden können. Das Verfahren wird an einem Beispiel genau beschrieben, bei dem Ag ($6{,}2 \cdot 10^{-5}$ %), As ($9{,}4 \cdot 10^{-3}$ %), Pt ($4{,}6 \cdot 10^{-3}$ %) und Fe ($7{,}6 \cdot 10^{-2}$ %) auf 20—40% genau ermittelt worden sind.

[1] Stud. Cercet. Chim. (București) **7**, 573—579 (1959) [Rumänisch]. (Mit russ. u. franz. Zus.fass.) Inst. f. Atomphysik Acad. R. P. R., Bukarest (Rumänien).
A. Kurtenacker

Die Bestimmung von Tantalbeimengungen in Zirkonium, Hafnium und Niob beschreiben R. S. Lauer und N. S. Poluektov[1]. Tantal wird photometrisch durch Färbung des Benzolextraktes von Tantalfluorid mit Methylviolett bestimmt. Zirkonium, Hafnium und kleine Mengen Niob stören die Bestimmung nicht. Radiochemische Versuche mit ^{182}Ta zeigen, daß eine Trennung des Tantals von Zirkonium, Hafnium und Niob auf Grund einer Benzolextraktion am besten in 0,3 n Fluorwasserstoffsäure erfolgt, wenn man 0,04% Methylviolett hinzufügt und bei p_H 2,3 arbeitet. Zirkonium wird unter diesen Bedingungen nicht mitextrahiert. Kleine Mengen von Niob gehen in den Extrakt, können daraus aber durch Reextraktion mit 0,3 n Fluorwasserstoffsäure, die Methylviolett enthält, entfernt werden. Die Autoren geben ausführliche Arbeitsvorschriften für die Tantalbestimmung in Zirkonium und Hafnium sowie für die Bestimmung von Tantal in Niob. Die Empfindlichkeit beträgt im ersten Falle 0,5 μg Ta/200 mg Metall, im zweiten 0,5 μg Ta/1 mg Nb.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 903—905 (1959) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. UkrainSSR. O. Gautsch

Für die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Kupfer mit Biscyclohexanonoxalyldihydrazon (I) oder Oxalyldihydrazid (II) bei p_H 8,8 in den Metallen Fe, Al, Mg, Zn, Pb, Sn, Ni, Zr, Ti, U und deren Legierungen werden von R. Capelle[1] Arbeitsvorschriften gegeben. — *Bestimmung mit I in Stählen, die frei von Co sind, deren Ni-Gehalt nicht über 20% und deren Cu-Gehalt unter 0,5% liegt.* Man löst 0,5 g der Probe mit 5 ml Salzsäure (D 1,19), 5 ml Salpetersäure (D 1,33) und 10 ml Perchlorsäure (D 1,61), erhitzt, bis weiße Nebel von $HClO_4$ entweichen und dann noch 3 min weiter und verdünnt nach dem Abkühlen mit 50 ml Wasser. Anschließend filtriert man, füllt im 250 ml-Meßkolben zur Marke auf, pipettiert 5 ml dieser Lösung in einen 100 ml-Meßkolben, gibt 2,5 ml Citronensäurelösung (200 g/l), 11 ml Ammoniak (D 0,90 auf das 10fache verdünnt) und 2 ml Reagenslösung (0,5 g I in 100 ml 50%igem Äthanol) hinzu und verdünnt zur Marke. Nach 30 min mißt man die Extinktion bei 600 nm gegen eine Lösung, bestehend aus 5 ml der Probelösung, 2,5 ml Citronensäurelösung und 11 ml der verd. Ammoniaklösung in 100 ml. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — *Bestimmung mit II in*

Stählen mit höchstens 1% Cu. Man löst 0,5 g der Probe mit 5 ml Salzsäure (D 1,19), 5 ml Salpetersäure (D 1,33), 10 ml Phosphorsäure (D 1,71 auf das 3fache verdünnt) und 10 ml Perchlorsäure (D 1,61), erhitzt bis weiße Nebel von $HClO_4$ entweichen, verdünnt nach dem Abkühlen mit 50 ml Wasser, kocht 5 min und läßt abkühlen. Ist der Cu-Gehalt $< 0{,}5\%$, so füllt man im 250 ml-Meßkolben; liegt er zwischen 0,5 und 1%, so füllt man im 500 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. 5 ml dieser Lösung (ist der Cu-Gehalt $< 0{,}25\%$, 10 ml) versetzt man in einem 50 ml-Meßkolben in der angegebenen Reihenfolge mit 2,5 ml Citronensäurelösung (200 g/l), 7 ml Ammoniak (D 0,91), 10 ml 40%iger Acetaldehydlösung sowie 10 ml Reagenslösung (2,5 g II/l) und füllt zur Marke auf. Nach 30 min mißt man die Lichtabsorption bei 540 nm gegen eine Lösung aus 5 oder 10 ml der Probelösung, 2,5 ml Citronensäurelösung, 7 ml Ammoniak und 10 ml Acetaldehydlösung in 50 ml. Mit geeigneten Mengen Cu wird eine Eichkurve aufgestellt. — *Al und Al-Legierungen.* Bei einem Cu-Gehalt von höchstens 0,005% löst man 2,5 g mit 50 ml Salzsäure (D 1,19) und 1 ml Nickelsulfatlösung (10 g/l) unter Erwärmen, gibt, wenn alles gelöst ist, 1 ml Chlorsäure (D 1,12) hinzu, dampft zur breiigen Konsistenz ein, verdünnt mit 30 ml Wasser, kocht 5 min und füllt im 50 ml-Meßkolben zur Marke auf. 10 ml dieser Lösung versetzt man in einem 50 ml-Meßkolben in der angegebenen Reihenfolge mit 5 ml Citronensäurelösung (500 g/l), 10 ml Ammoniak und sofort mit 10 ml Acetaldehydlösung und 10 ml Reagenslösung(II) und verdünnt zur Marke. Nach 30 min mißt man die Lichtabsorption bei 540 nm. — In ähnlicher Weise wird der Kupfergehalt in den anderen Metallen bestimmt. Die wichtigsten Angaben darüber sind in der anschließenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

Probematerial	% Cu-Gehalt	g Einwaage	ml Salzsäure (D 1, 19)	ml Chlorsäure (D 1, 12)	verdünnt auf ml	davon ml z. col. Messung	dazu ml Citronensäurelösg. 500 g/l	ml Ammoniak (D 0,91)
Al	< 0,005	2,5	50	1	50	10	5	10
Al	0,005 bis 0,025	1	30	1	100	10	2	8
Al	0,025 bis 0,25	0,5	30	1	250	10	2	6
Al	0,25 bis 0,5	0,5	30	1	250	5	2	6
Zn	< 0,01	1	10	0,5	50	10	2	6
Zn	0,01 bis 0,10	1	10	0,5	250	10	2	6
Pb	< 0,01	1	a	—	50	10	2	6
Pb	0,01 bis 0,1	1	a	—	250	10	2	6
Sn	< 0,01	1	10	1	50	10	2	7d
Sn	0,01 bis 0,1	1	10	1	250	10	2	6d
Ni	< 0,05	1	b	—	200	10	2	6
Ni	0,05 bis 0,2	0,5	b	—	200	10	2	6
Zr	< 0,0125	1	c	—	50	10	2	8
Zr	< 0,005	2,5	c	—	50	10	2	9
Zr	< 0,0025	5	c	—	50	10	2	12

Nach Zugabe der in der letzten Spalte angegebenen Ammoniakmenge versetzt man alle Lösungen noch mit 10 ml 40%iger Acetaldehydlösung und 10 ml Reagenslösung (2,5 g II/l), verdünnt im Meßkolben auf 50 ml und mißt nach 30 min die Extinktion bei 540 nm. — *Anmerkungen.* a) Blei wird in 10 ml Salpetersäure (D 1,33 auf das Doppelte verdünnt) gelöst. b) Nickel wird ebenfalls in 10 ml dieser Salpetersäure aber unter Zugabe von 5 ml Perchlorsäure (D 1,61) gelöst. c) Zirkonium wird je nach der Größe der Einwaage im Pt-Tiegel in 5 ml, 10 ml oder 20 ml Schwefelsäure (D 1,83 auf das Doppelte verdünnt) + 1 ml, 3 ml oder 6 ml Flußsäure (D 1,14) gelöst. d) Bei Zinn wird Ammoniak erst zum Schluß nach der Reagenslösung zugegeben. — Die Kupferbestimmung in Magnesium und seinen Legierungen wird ebenso durchgeführt wie in Aluminium, und ebenso wird Cu in Titan, Uran ebenso wie in Zirkonium bestimmt.

[1] Chim. analytique **42**, 69—77, 127—135 u. 181—190 (1960). G. Denk

Zur Bestimmung von Arsen in Stahl und Eisen hat H. Asaoka[1] das folgende Verfahren ausgearbeitet und geprüft: 1 g Substanz wird in 16 ml Salpetersäure (1:1) in der Hitze gelöst und auf 100 ml verdünnt. Nach Zugabe von 5 ml 5%iger Mangannitratlösung wird zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von 3 ml 2%iger Permanganatlösung noch weitere 2—3 min im Sieden erhalten. Die das Arsen enthaltende Manganfällung wird filtriert und gewaschen, in 30 ml Schwefelsäure (1 + 29) nebst einigen Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd gelöst und bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen abgeraucht. Nach dem Abkühlen werden 20 ml konz. Salzsäure, 0,5 g Hydrazinsulfat und 2 ml hypophosphorige Säure zugesetzt, dann wird das Arsen aus dieser Lösung mit CO_2 abdestilliert; 10 ml Destillat werden in 50 ml Wasser aufgefangen. Dieses Arsentrichloriddestillat wird auf 15 g Weinsäure gegossen, bis zu deren Auflösung mit Wasser verdünnt und schließlich auf 100 ml aufgefüllt. Nach Zusatz von 2 ml 0,2%iger Gelatinelösung wird in üblicher Weise polarographiert ($t = 4{,}78$ sec; $m = 1{,}80$ mg/sec bei 20° C). Die 1. Stufe bei −0,33 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode wird ausgewertet. Ihre Höhe steigt linear für 0,25—3 mg As/100 ml. Bei Einhalten der angegebenen Salpetersäure- und Weinsäurekonzentrationen werden im Vergleich zur JIS-Methode an 7 verschiedenen Proben sehr gut übereinstimmende Ergebnisse erhalten.

[1] Jap. Analyst **8**, 774—778 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Hitotsubashi Univ. (Japan). K. Cruse

Mit der Carbidanalyse an Mikrozonen von Bruchstellen von Molybdänstählen befassen sich L. V. Zaslavskaja und N. M. Popova[1]. Das an Oberflächen von Bruchstellen angereicherte, als Carbidphase vorliegende Molybdän wird elektrolytisch isoliert und seine Konzentration sowohl in der Carbidphase als auch in der Matrix bestimmt. Die Analyse erstreckt sich bis zu einer Tiefe von 3—4 μ. Analysen- und andere Meßergebnisse werden an Hand umfangreicher Tabellen wiedergegeben.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 135—137 (1960) [Russisch]. O. Gautsch

Bei der flammenphotometrischen Natriumbestimmung in Kaliumdichromat überlagert sich die Intensität einer Chromlinie der Natriumanalysenlinie. I. Toyama und K. Takauchi[1] untersuchen 3 Wege, diese Störung zu eliminieren. 1. Sie arbeiten mit der kleinsten noch möglichen Spaltbreite und erhöhen so das Auflösungsvermögen. 2. Fällen sie das Chrom, nach Reduktion des Kaliumdichromats mit Alkohol, als Hydroxyd aus. 3. Verwenden sie einen Anionenaustauscher zur Abtrennung des Chroms. Nach der ersten Methode, die am einfachsten und

schnellsten zu handhaben ist, konnten die Verff. einen Natriumgehalt von 0,0014% bestimmen. Die 95%ige Vertrauensgrenze für diesen Mittelwert ermittelten die Verff. zu 0,0002%.

[1] Jap. Analyst **9**, 123—127 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Osaka Ind. Res. Inst. (Japan). F. Rosendahl

Alkalibestimmung in Aluminiumoxyd. K. Kodama und H. Shiio[1] mischen 0,5 g Aluminiumoxyd mit 1 g Borsäure in einem Achatmörser, geben die Mischung in einen Platintiegel und säubern den Mörser mit 2 mal 0,2 g Borsäure, die zu der Mischung gegeben werden. Die Mischung wird im zugedeckten Tiegel langsam erhitzt, bis sie nicht mehr schäumt, und dann 5 min geglüht. Nach dem Abkühlen wird die Masse in 100 ml heißem Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, aufgenommen. Danach wird mit Ammoniak bis zum Methylrotumschlag neutralisiert und filtriert. Die Verff. untersuchen den luftgetrockneten Rückstand des Aufschlusses mit Hilfe der Röntgenbeugung auf den Aluminiumoxydgehalt und emissionsanalytisch auf den Natriumgehalt. Sie finden, daß bei guter Durchmischung der Probe mit Borsäure vor dem Aufschluß im Rückstand nur noch Natriumspuren und Aluminiumgehalte kleiner als 20% gefunden werden, so daß auf diese Art eine Alkalibestimmung in Aluminiumoxyd durchgeführt werden kann.

[1] Jap. Analyst **9**, 161—164 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nagoya Municipal Ind. Res. Inst. (Japan). F. Rosendahl

Über die Anwendung einer Impulsquelle zur Analyse von Schlacken und Agglomeraten berichten M. N. Štutman, V. P. Avdeenko, E. V. Zvereva, V. M. Štejnberg und T. A. Eremeeva[1]. Verwendet wird eine Hochspannungsanlage, die eine Entladung bis zu einem Elektrodenabstand von 40 mm noch herbeiführt. Untersuchungen von auf diese Weise erhaltenen Spektrogrammen ergaben, daß mit der Vergrößerung des Elektrodenabstands die Schwärzung der Analysenlinien beträchtlich abnimmt, was die Analysenempfindlichkeit in hohem Maße beeinflußt. Dieser Effekt kann durch eine lokalisierte Entladung zurückgedrängt werden, wenn die Elektroden mit isolierenden Scheiben umgeben sind, die ein Durchtreten von gröberen Probenteilchen in den Entladungsraum verhindern. Das Spektrum wird durch eine Impulsentladungsquelle von 480 V angeregt, wobei die Kapazität des Entladungskreises 6000 μF beträgt. Als Anode dient ein aus Kupferstaub und Analysenprobe verfertigtes Brikett, die Kathode ist aus Kupfer (⌀ 8 mm). Der Abstand beider Elektroden ist auf 14 mm bemessen. Die zur Lokalisierung der Entladung verwendeten Scheiben sind 8 mm hoch und besitzen eine Öffnung von 1,5 mm.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1457—1459 (1959) [Russisch]. Metall. Kombinat, Magnitogorsk. O. Gautsch

Bis zu 5% Eisen in Titanschlacken lassen sich nach einer neuen Methode von T. Nakayama, T. Amako und A. Hirono[1] innerhalb von 50 min auf 0,1% genau bestimmen. Man schließt zunächst mit einer Kaliumhydroxyd-Borsäureschmelze auf, löst in heißer verd. Schwefelsäure, setzt Kaliumrhodanidlösung zu und photometriert bei 500—515 nm. Chrom und Vanadium stören bis zu Gehalten von 1% nicht.

[1] Jap. Analyst **9**, 119—122 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Osaka Titanium Co., Ltd. (Japan). Klaus Brodersen

Die Bestimmung von Titan, Tantal und Niob neben Wolfram in Gemischen ihrer Carbide gründen V. G. Ščerbakov und Z. K. Stegendo[1] auf das unterschiedliche Verhalten der Oxalatokomplexe der Metalle gegen Ammoniak. Der

Wolframoxalatkomplex ist beständig, während die 3 anderen Metalle in Form ihrer Hydroxyde ausfallen. — *a) Bestimmung von Titan.* 0,2 g der Carbide werden in 10 ml Schwefelsäure unter Zusatz von 5 g Ammoniumsulfat durch Erhitzen gelöst. Nach Erkalten wird mit 75 ml 10%iger Oxalsäurelösung und 75 ml Wasser versetzt. Durch Zugabe von 25%igem Ammoniak (10 ml im Überschuß) in der Hitze werden Titan und Tantal ausgefällt. Man läßt die Lösung 10 min sieden, filtriert den Niederschlag, wäscht mit heißem Wasser und löst dann in 30 ml Schwefelsäure (1:4). Nach dem Erkalten wird auf 100 ml aufgefüllt. In dieser Lösung wird in der üblichen Weise Titan mit Zinkamalgam reduziert und durch Titration bestimmt. — *b) Bestimmung von Tantal.* Der nach a) ausgefällte Hydroxydniederschlag wird im Prozellantiegel geglüht und dann unter Erhitzen in 7 ml Schwefelsäure (1:4) aufgenommen. Hierauf versetzt man mit 200 ml Wasser und 10 ml einer 10%igen Lösung von β-Naphthochinolin in Äthanol, erwärmt 3—4 min auf der Heizplatte, gibt 1 ml 15%ige Wasserstoffperoxydlösung hinzu und läßt 4 Std stehen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Waschlösung 8—10mal gewaschen (2 ml Schwefelsäure + 4 ml der β-Naphthochinolinlösung in 1 l Wasser). Der getrocknete Niederschlag wird geglüht, in Schwefelsäure gelöst. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 100 ml fällt man Tantal durch Zugabe von Ammoniak, wäscht, glüht und wägt als Ta_2O_5. — *Analyse eines Gemisches der Carbide von Wolfram, Titan, Niob, Tantal und Kobalt. Ti.* — Die Probe wird wie unter a) behandelt, doch gibt man vor der Reduktion mit Zinkamalgam noch 0,5 g Oxalsäure hinzu. — *Ta + Nb.* Der nach a) erhaltene Niederschlag wird wie unter b) gelöst. Nach Verdünnen auf 220 ml versetzt man mit 10 ml der β-Naphthochinolinlösung, läßt über Nacht stehen, filtriert, wäscht und glüht den Niederschlag. Dann nimmt man in 5 ml Schwefelsäure unter Zusatz von 2 g Ammoniumsulfat auf, verdünnt mit Wasser und fällt Niob und Tantal gemeinsam durch Zugabe von Ammoniak. Der Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, geglüht und ausgewogen. Dann löst man den Niederschlag wieder in Schwefelsäure/Ammoniumsulfat und bestimmt das mitgefällte Titan colorimetrisch. Die nach dieser Arbeitsweise erhaltenen Analysenwerte zeigen Fehler von weniger als $\pm$ 2%.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 139—142 (1960) [Russisch]. Allunioninst. f. Hartlegierungen (UdSSR). H. Wunderlich

Zur Bestimmung des freien Kohlenstoffs in Chromcarbid (< 0,5%) wärmten T. Ja. Kosolapova und S. V. Radzikovskaja[1] Proben des Materials im Marsofen im Sauerstoffstrom an, ließen dann die Temperatur von 400 auf 1000° C allmählich ansteigen (100° C/Std) und ermittelten in Abständen von 10 min die Menge des enstehenden Kohlendioxyds. Aus diesen Versuchen ergab sich, daß bei 600° C innerhalb von 40 min der gesamte freie Kohlenstoff oxydiert wird, während das Carbid noch nicht angegriffen wird. Der Gehalt an freiem Kohlenstoff kann also dadurch bestimmt werden, daß man 0,5 g der Probe 40 min im Sauerstoffstrom auf 600° C erhitzt und die Menge des entstehenden Kohlendioxyds bestimmt. Der relative Fehler beträgt 5—8%.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 138—139 (1960) [Russisch]. Inst. f. Metallkeramik und Speziallegierungen, Akad. Wiss. UkrainSSR. H. Wunderlich

Die Säurebeständigkeit und Analysenverfahren der Nitride von Ti, Zr, Nb und Ta untersuchen O. I. Popova und G. T. Kabannik[1]. Sie benutzen dazu verschiedene Säuren (HCl, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$, H_3PO_4, $H_2C_2O_4$, HF) und ihre Gemische sowie Natronlauge mit und ohne Wasserstoffperoxyd bei verschiedenen Temperaturen. Es wird festgestellt, daß Tantalnitrid die beständigste, Zirkoniumnitrid die

unbeständigste Substanz ist. Die Beständigkeitsfolge ist: Zr < Ti < Nb < Ta. Alle Stickstoffbestimmungen wurden nach dem Verfahren von KJELDAHL durchgeführt.

[1] Ž. neorg. Chim. **5**, 930—934 (1960) [Russisch]. Inst. f. Metallkeramik u. Speziallegierungen d. Akad. Wiss. UkrainSSR. O. GAUTSCH

Über die spektralphotometrische Bestimmung von Bor in Nitratlösungen berichten W. J. ROSS und J. C. WHITE[1]. Nitrat wird durch Zugabe von Ameisensäure und konz. Schwefelsäure unter Kochen am Rückflußkühler zersetzt. Bor wird in der Lösung mit Carminsäure bestimmt. Das Verfahren eignet sich zur *Borbestimmung in Uranylnitratlösungen*, nachdem das Uran durch Extraktion mit Tri-n-octylphosphinoxyd in Cyclohexan abgetrennt worden ist. — *Ausführung.* 1 ml uranfreie Probelösung mit 5—40 μg Bor wird mit 0,2 ml konz. Schwefelsäure und 0,5 ml 88%iger Ameisensäure versetzt. Die Lösung wird bis zum vollständigen Entweichen der Stickstoffoxyde am Rückflußkühler erhitzt. Es wird auf unter 100° C abgekühlt und nach Zusatz von 0,5 ml 88%iger Ameisensäure 15 min am Rückflußkühler gekocht. Auf diese Weise lassen sich bis zu 3 mMol Nitrat reduzieren. Die Lösung wird im Eisbad abgekühlt und nacheinander durch den Rückflußkühler mit 2 Tr. konz. Salzsäure, 10 ml konz. Schwefelsäure und 10 ml 0,1%iger Carminsäurelösung in konz. Schwefelsäure versetzt. Wenn die Temperatur der Lösung unter 25° C abgesunken ist, wird gut durchgemischt und die Lösung in ein Becherglas übergeführt. Nach 45 min wird die Absorption bei 585 nm gegen eine Vergleichslösung gemessen, die 2 ml Wasser, 2 Tr. Salzsäure, 10 ml Schwefelsäure und 10 ml Carminsäurelösung enthält. Bei der Untersuchung von Uranylnitratlösungen werden 5 ml Lösung, die 2 m an HNO_3 sind, mit 5 ml 0,1 m Tri-n-octylphosphinoxyd in Cyclohexan 10 min extrahiert und 1 ml der wäßrigen Phase in der oben beschriebenen Art untersucht. Beleganalysen zeigen befriedigende Resultate.

[1] Talanta (London) **3**, 311—317 (1960). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). H. ZIMMER

In einer ausführlichen Untersuchung über die Bleibestimmung in Schwefelsäure mittels Rechteckwellenpolarographie konnten Y. YASUMORI und T. NISHIMURA[1] zeigen, daß sich noch 0,026 ppm Pb in analysenreiner Schwefelsäure und 0,52 ppm Pb in technischer Schwefelsäure bestimmen lassen, wenn in 10 m Schwefelsäure bei 40° C polarographiert wird und wenn man vorher konstant 20 min bei Raumtemperatur mit Stickstoff durchperlt hat. In 10 m Schwefelsäure ist der Kapazitätsstrom beim Spitzenpotential (−0,88 V gegen die Bodenelektrode) so gering, daß die Spitze auswertbar ist.

[1] Jap. Analyst **9**, 37—41 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Yanagimoto Co., Ltd. (Japan). K. CRUSE

Zur Bestimmung von Nebenbestandteilen in Pyrrhotin (Magnetkies) verwendet Y. UMEZAKI[1] ein *Anionenaustauschverfahren*. — *Arbeitsweise.* 1 g Mineral wird in Salzsäure, dann in Salpetersäure gelöst. Ein Rückstand wird mit Flußsäure und Schwefelsäure behandelt und dann in Salzsäure gelöst. Nach der Extraktion der Hauptmenge des Eisens mit Äther wird die Lösung zur Trockene eingedampft und der Rückstand in 5—10 ml 7 n Salzsäure aufgenommen. Diese Lösung wird über Dowex 1-X8 (100—200 mesh, 0,9 cm² × 11 cm) filtriert. In 50 ml Durchlauf (Lösung + 7 n Salzsäure zum Waschen) befinden sich *Magnesium, Calcium, Aluminium, Titan, Mangan und Nickel.* Mit 90 ml 5 n Salzsäure werden nun *Kupfer* und *Kobalt* eluiert. Etwa 80% des noch vorhandenen *Eisens* werden durch 50 ml 2 n Salzsäure abgelöst, und schließlich werden *Zink* und Spuren von Eisen durch

80 ml 0,5 n Salpetersäure eluiert. Die einzelnen Elemente in den erhaltenen Eluaten werden entweder direkt oder nach zweckentsprechender Trennung spektralphotometrisch oder komplexometrisch bestimmt. Mit 1 g Einwaage können Nebenbestandteile bis herab zu 0,01% bestimmt werden.

[1] Jap. Analyst **9**, 138—143 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Resources Res. Inst. (Japan). R. KLEMENT

Zur sauberen Abtrennung der Seltenen Erden und des Thoriums aus oxydischen Mineralien schlagen J. R. BUTLER und R. A. HALL[1] den *Aufschluß des Probegutes mit SCl_2 und Cl_2* vor. Eingesetzt wird 1 g des zerkleinerten Analysengutes, das in dem Quarzschiffchen *A* (10 × 1 cm) in das Quarzrohr *B* (60 × 2,8 cm) eingeführt wird (Abb. 1). Ein Cl_2-Strom von 250 ml/min führt durch den auf etwa 40—50° C

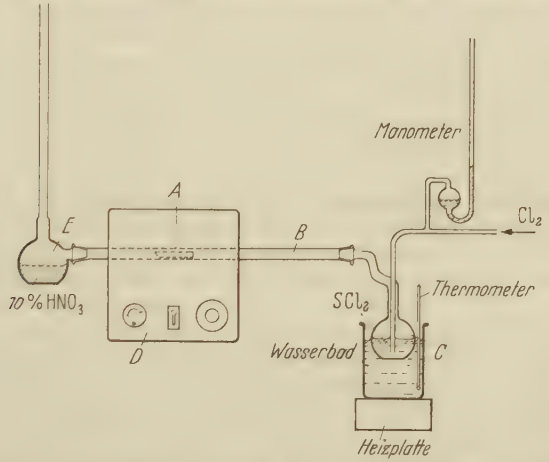


Abb. 1. Apparatur zur Abtrennung der Seltenen Erden und des Thoriums nach BUTTLER u. HALL

erwärmten Kolben *C*, der SCl_2 enthält. Innerhalb von 20 min wird nun die Temperatur des Ofens *D* auf 500° C gebracht und 1 Std belassen. Bereits bei 400 bis 430° C kann eine Verflüchtigung der Elemente Ti, Nb und Ta beginnen, die in der Vorlage *E* kondensieren, die 50 ml 10%ige Salpetersäure enthält. Anwesendes Fe sublimiert erst bei höherer Temperatur und bildet einen rotbraunen Beschlag noch in der heißen Zone des Quarzrohres. Wird das Mineral unter den angegebenen Bedingungen nicht angegriffen, so wird die Temperatur auf 550° C erhöht. Im Rückstand verbleiben Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Sr, Ba, Y, Th und die Lanthanide quantitativ, Fe und U nur teilweise. Völlig entfernt werden Ti, Nb und Ta. In Abwesenheit von Na und K im Ausgangsmineral kann der Rückstand zur Oxydation von Uran mit Salpetersäure aufgenommen und die Fluoridfällung von Sc und Th sowie der Erdalkalien und Seltenen Erden vorgenommen werden. Die Lösung der Fluoride in Perchlorsäure wird mit Methyloxalat versetzt, um die Seltenen Erden und das Th abzutrennen. Mehrere Beleganalysen mit verschiedenen Aufschlußmethoden stimmen gut überein.

[1] Analyst **85**, 149—150 (1960). Imp. Coll. Science Technol., London (England). A. SPANG

Über die potentiometrische Bestimmung von Eisen in Böden berichtet L. KARBACH[1] in einer weiteren Mitteilung[2]. Speziell wird die Bestimmung des *Verhältnisses von zweiwertigen zu dreiwertigen Eisenionen* beschrieben. Das Eisen des

Bodens wirkt in saurer Lösung als Redoxsystem und kann potentiometrisch mittels eines Platinelektrodensystems erfaßt werden. Zur Ermittlung des Verhältnisses Fe^{2+}/Fe^{3+} müssen außer dem direkt gemessenen Potential auch alle übrigen unter den vorliegenden Versuchsbedingungen möglichen Potentiale des Eisensystems bekannt sein. Da die Elektrolytkonzentration der Lösung die Höhe des Potentials beeinflußt, führt man eine Redoxtitration direkt in der Bodenlösung durch. Aus der Redox-Titrationskurve sowie aus dem gemessenen Potential der Lösung kann man das Verhältnis Fe^{2+}/Fe^{3+} mit genügender Genauigkeit ermitteln. Der Einfluß der Elektrolytkonzentration kann auch eliminiert werden, indem man die Lösung mit einem redoxindifferenten Elektrolyten (KCl) sättigt. Der p_H-Wert der Lösung muß unter 1,0 liegen, da sonst durch Ausfällung von Fe^{3+} das Verhältnis verschoben wird. Von Bedeutung ist, daß bei der Probenahme, Aufbewahrung und Titration der Ausschluß von Luftsauerstoff gewährleistet ist. Benötigt werden etwa 5 g lufttrockene Bodenprobe. Als Reduktions- bzw. Oxydationslösungen dienen Titantrichlorid- bzw. Kaliumpermanganatlösung. Ausführliche experimentelle Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen.

[1] Landwirtschaftl. Forsch. **12**, 239—252 (1959). Mayen (Eifel). — [2] 1. Mitt.: Karbach, L.: Landwirtsch. Forsch. **11**, 96 (1958); vgl. diese Z. **168**, 459 (1959).

H. Zimmer

Die radiometrische Kaliumbestimmung in Kunstdüngern und in natürlichen Kalisalzen gründen S. Havelka und M. Rakovič[1] auf die Messung der Intensität der β-Strahlung aus dem Zerfall des Radioisotops ^{40}K. Die Strahlungsintensität hängt nicht von der Menge der zu untersuchenden Probe sowie nicht von deren Korngröße (1,5—0,8 mm), sondern nur von ihrem Kaliumgehalt ab. Das einfache und rasch durchzuführende Verfahren gibt Resultate, die mit den nach chemischen Methoden erhaltenen Zahlen auf $\pm 0{,}1$—$0{,}4\,\%$ übereinstimmen. — *Ausführung.* Die zur Messung benutzte zylindrische Geiger-Müller-Röhre (Abb. 1) wird am Fuß mit einem Korkring versehen, an den eine Glasröhre (aus kaliumfreiem Glas) von um etwa 12 mm größerem Durchmesser und um etwa 2 cm größerer Länge angesetzt wird. Die Glasröhre wird mit der zu untersuchenden Probe, die vorher in einer Kugelmühle gepulvert worden ist, in der Weise gefüllt, daß die GM-Röhre von allen Seiten mit der Probe gleich bedeckt wird; die Glasröhre wird dann mit einem Korkpfropfen verstopft. Die Impulszahl/min wird an einem dekadischen GM-Impulszähler abgelesen. Nach beendeter Messung wird die Probe aus der Glasröhre ausgeschüttet, die Glasröhre entfernt und gewaschen und die GM-Röhre mit feinem Pinsel gereinigt. — Die Impulszahl/min ist linear abhängig vom K-Gehalt, der nach folgender Formel berechnet werden kann: Prozent $K = I/14{,}333$, worin I die Impulszahl/min (nach Abziehen des Untergrunds) bedeutet. Anwesende Na-Salze sind auf die radiometrische Bestimmung ohne Einfluß. — Dagegen bewirken Jod oder Brom in den zu untersuchenden Präparaten eine Erhöhung der Strahlungsintensität. Bei konstantem Kaliumgehalt steigt die Strahlungsintensität mit wachsendem Jod- bzw. Bromgehalt der Probe gerade proportional an; der K-Gehalt der zu untersuchenden Probe kann in diesem Fall aus dem erweiterten Ausdruck $p_x = (P_s \cdot I_x/I_s) \cdot (1 - 0{,}0022\,a - 0{,}0007\,b)$ errechnet werden, worin p_x den Prozent-Gehalt an K in der zu untersuchenden Probe bedeutet, die a Prozent Jod und b Prozent Brom enthält; P ist der Prozentgehalt an K im Standard (jod- und bromfrei), I_x die

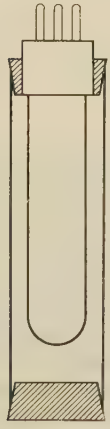


Abb. 1. Zylindrische Geiger-Müller-Röhre nach Havelka u. Rakovič

Impulszahl/min der zu untersuchenden Probe und I_s die Impulszahl/min des Standards (beide nach Abziehen des Untergrunds). Der Gehalt an Jod soll mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ absolut und an Brom von $\pm 15\%$ absolut bekannt sein, um die Kaliumbestimmung mit einem $\pm 1\%$igen mittleren Fehler durchführen zu können. — Die zur Messung der Strahlungsintensität notwendige Zeit hängt in erster Reihe von dem K-Gehalt der zu untersuchenden Probe ab; für 10% K beträgt die Zeit etwa 120 min, für 30% K nur etwa 30 min (unter Voraussetzung eines $\pm 1\%$igen mittleren Fehlers der Messung).

[1] Chem. Průmysl **9**, 509—511 (1959) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem.-Technolog. Hochsch., Prag (ČSR). M. Hřivnáč

Die spektrographische Schwefelbestimmung in Koksen und Kohlen beschreiben I. A. Berezin und K. V. Aleksandrovič[1]. Pulverförmige Proben werden mit Hilfe von Kollodium in dünner Schicht auf die untere Elektrode aufgetragen und 15—20 min bei 100—150° C eintrocknen gelassen. Während des Abfunkens werden die Elektroden von Kohlendioxydgas umspült, wodurch die Stickstofflinie N II-5454,1 Å, welche die Schwefellinie S II-5453,9 Å überdeckt, nicht in Erscheinung tritt. Die Anregung erfolgt in einem niedervoltigen Funken bei 8 A. Zur Analyse werden die Spektren der Proben und der Standarde, die nicht synthetisch hergestellt sein dürfen, photographiert und anschließend die Schwefellinien durch Ausmessung der Schwärzung photometriert. Die Konzentrationen werden an Hand von Eichkurven, die im Bereich von 0,1—1,3% S linear verlaufen, bestimmt. Die Empfindlichkeit der Bestimmung beträgt $0{,}05\%$, der relative Fehler $6—10\%$.

[1] Zavodakaja Laborat. **25**, 1480—1481 (1959) [Russisch]. O. Gautsch

Mit der chromatographischen Analyse von C_5-Kohlenwasserstoffgemischen befassen sich A. A. Žuchovickij, B. A. Kazanskij, A. I. Karimova, P. S. Pavlova, O. D. Sterligov und N. M. Turkeltaub[1]. Durch Kombination der Chromathermographie und der Gaschromatographie gelingt es nicht nur, kompliziert zusammengesetzte Systeme zu trennen, sondern auch Spuren nachzuweisen. Die umfangreiche Arbeit bringt neben der Beschreibung der zu diesem Zweck erstellten Apparatur auch theoretische Darlegungen und eine Vielzahl von Analysenwerten in Form von Tabellen und Diagrammen. Als Adsorbens, das sich im Temperaturgradient befindet, werden Aluminiumoxyd und Diatomit verwendet, als Trägergas dient Luft.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 721—728 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Rohöl u. org. Chem., Akad. Wiss., Moskau. O. Gautsch

Pyridin und seine Homologen, wie sie in Teerbasenfraktionen auftreten, bestimmen A. G. Pozdeeva, N. Ch. Čerkasov und F. L. Kruglova[1] mit Hilfe der normalen („integralen") und der Derivativpolarographie. Verff. finden für jede der Basen linearen Zusammenhang zwischen Stufenhöhe bzw. Maximumhöhe und Konzentration. Eine Bestimmung der einzelnen Basen nebeneinander ist unter den angegebenen Bedingungen (0,1 n $CaCl_2$-Lösung) nicht möglich. Verff. diskutieren verschiedene Methoden zur Ermittlung der Höhe von Maxima in Derivativpolarogrammen.

[1] Ž. prikl. chim. **32**, 1973—1978 (1959) [Russisch]. Kohleforschungsinst. Nižny-Tagilsk (UdSSR). H. Wunderlich

Zur Phosphorbestimmung in Benzin beschreiben M. E. Griffing, C. T. Leacock, W. R. O'Neill, A. L. Rozek und G. W. Smith[1] eine *emissionsspektrographische Methode*, die durch eine geringfügige Modifikation der Phosphorbestimmungsmethode in Ölen[2] erarbeitet wurde. *5—75 mg Phosphor/l* lassen sich auf

0,8 mg genau in 70 Proben je Tag bestimmen, wenn 2 Personen die neue Bestimmungsmethode ausführen. Andere dem Benzin zugesetzte Stoffe wie Tetraäthylblei, Antioxydantien, Farbstoffe und Metall-Desaktivatoren stören die Phosphorbestimmung nicht. — *Arbeitsweise.* Man bringt 4 ml der Probe, die mit 6 ml einer Lösung von 1,43 g Triphenylarsin in 400 ml Isopropylalkohol und 600 ml Dimethylformamid als Vergleichsstandard vermischt wurden, in ein Aluminiumschiffchen, dessen Konstruktion im Original genau beschrieben ist. In diese Mischung taucht man im Argongasstrom eine senkrecht rotierende (1,25 U/min) Graphitscheibe von 1,27 cm ⌀ und 0,5 cm Dicke, welche die eine der Elektroden zur Erregung des Emissionsspektrums darstellt. In 7 mm Entfernung ist von oben kommend die 2. Elektrode, ein Graphitstab von 0,5 cm ⌀, befestigt. Man funkt nun 180 sec ab, belichtet jedoch nur die letzten 80 sec lang, wobei der Spektralbereich von 2100—4700 Å photographiert wird. Durch Photometrierung der Phosphorlinie bei 2535,65 Å und Intensitätsabgleich auf die Arsenlinie bei 2456,53 Å erhält man den Phosphorgehalt der Probe. Die Eichkurve wird wie oben mit Proben bekannten Phosphorgehaltes ermittelt. — *Zur Bestimmung von 5—50 mg Phosphor/l Benzin* auf 0,5 mg genau beschreiben die Verff. noch eine *spektralphotometrische* Methode. Man absorbiert in Anlehnung an die Methode von E. T. Scafe[3] die Probe an Zinkoxyd, verglüht und kann den Phosphorgehalt *photometrisch* nach der Molybdänblau-Methode[4] neben Zink- und Bleiionen bestimmen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 374—379 (1960). Ethyl Corp., Detroit, Mich. (USA). — [2] Gombrill, C. M., A. G. Gassmann u. W. R. O'Neill: Analyt. Chemistry **23**, 1365 (1951); vgl. diese Z. **137**, 361 (1952/53). — Pagliassotti, J. P., u. F. W. Porsche: Analyt. Chemistry **23**, 1820 (1951); vgl. diese Z. **137**, 361 (1952/53). — [3] Socony Mobil Anal. Meth. 71—56. — [4] Mellon, M. G., u. R. E. Kitson: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 466 (1944). Klaus Brodersen

Kohlenwasserstoff-Gruppenanalyse von Benzinen. G. Franke[1] führt an 2 Rechenbeispielen die massenspektrometrische Kohlenwasserstoff-Gruppenanalyse von olefinfreien Benzinen durch, wobei die Paraffine ($\Sigma 43$), Cycloparaffine ($\Sigma 41$), Dicycloparaffine ($\Sigma 67$) und Aromaten ($\Sigma 77$) durch Summierung bestimmter Massenzahlen als eine Komponente betrachtet werden. Dabei bedeuten:

$$\Sigma 43 = 43 + 57 + 71 + 85$$
$$\Sigma 41 = 41 + 55 + 69 + 83$$
$$\Sigma 67 = 67 + 68 + 81 + 82 + 95 + 96$$
$$\Sigma 77 = 77 + 78 + 79 + 91 + 92 + 105 + 106 + \ldots.$$

Wie allgemein bekannt[2], gestattet diese Methode bei geringem Zeitaufwand und relativ hoher Genauigkeit eine Aussage über die Zusammensetzung des Benzins. Für die Aromaten ergibt sich außerdem noch eine Auftrennung nach den C-Zahlen.

[1] Erdöl u. Kohle **13**, 263—266 (1960). BP Benzin und Petroleum AG, Raffinerie Hamburg, Hamburg-Finkenwerder. — [2] Brown, R. A.: Analyt. Chemistry **23**, 430 (1951); vgl. diese Z. **135**, 120 (1952). — Lumpkin, H. E., u. B. W. Thomas: Analyt. Chemistry **23**, 1738 (1951); vgl. diese Z. **137**, 204 (1952/53). F. Aulinger

Die Bestimmung von geringen Mengen Hydroperoxyden mit Arsen(III) wird von I. M. Kolthoff, E. J. Meehan, S. Bruckenstein und H. Minato[1] empfohlen. Verff. untersuchen die Abhängigkeit der Reaktion von p_H-Wert, Temperatur und Konzentration der Partner. Am günstigsten verläuft die Reaktion in 0,1 n Natronlauge. Man versetzt entweder mit einem geringen Überschuß an Arsen(III)-lösung und titriert diese amperometrisch mit Jodlösung zurück, oder man gibt einen großen

Überschuß an Arsen(III) zu und bestimmt die gebildete Menge Arsen(V) photometrisch nach der Molybdatmethode. Als Anwendung der zweiten Methode wird eine *Peroxydbestimmung in Polystyrol-Latex* beschrieben.

[1] Microchemic J. **4**, 33—41 (1960). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).
H. Garschagen

Für die gaschromatographische Trennung von chlorierten Propan-Propenen, die bei der industriellen Herstellung des *Allylchlorids* anfallen, haben M. Šingliar, A. Bobák und J. Brida[1] das Triphenylphosphat als geeignete stationäre Phase gefunden. Die chromatographische Säule (Länge 2 m, Innendurchmesser 6 mm) enthält Kieselgur (Korngröße 0,2—0,4 mm) als Träger, der mit 16,7% Triphenylphosphat (KP 225° C/5 mm Hg) als stationärer Phase getränkt ist. Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases (Stickstoff) bei den Arbeitstemperaturen der Säule von 70° C oder 100° C betrug 32,5 ml/min. — Die Analyse wird auf die übliche Art durchgeführt. Die quantitative Auswertung der erhaltenen Chromatogramme geschieht durch die Messung der Bandenhöhen und Ablesung der Gehaltswerte an der vorher aufgestellten Eichkurve, die für Allylchlorid, Isopropylchlorid und 1,2-Dichlorpropan im Bereich von 0—5 mg eine Gerade ist. — Als weitere stationäre Phasen wurden von den Verff. auch Polyäthylenglykol (KP 210° C/3 mm Hg) und Trikresylphosphat überprüft. Die besten Trennungseigenschaften zeigt jedoch das Triphenylphosphat, an dem das rohe Allylchlorid fast vollkommen in seine Komponenten aufgetrennt werden kann; eine zuverlässige Abtrennung des Paares Allylchlorid-Propylchlorid gelingt jedoch nur an einer längeren Säule. Von den untersuchten 17 Mono- und Dichlorderivaten bei 100° C an dieser stationären Phase fallen nur die Paare cis-1-Chlorpropen + Isopropylchlorid und trans-1,2-Dichlorpropen + 1,1-Dichlorpropen unabgetrennt zusammen; bei der Arbeitstemperatur von 70° C treten zu diesen Paaren noch cis-1,2-Dichlorpropen + 2,3-Dichlorpropen hinzu. Das benutzte Polyäthylenglykol ermöglicht bei 100° C zwar auch die gegenseitige Auftrennung des Hauptpaares Allylchlorid-Propylchlorid, alle anderen Komponenten der vorderen Fraktion gehen jedoch in einem gemeinsamen Peak über und auch die Auftrennung der Dichlorderivate gelingt unvollkommen. Das geringste Auftrennungsvermögen hat das Trikresylphosphat gezeigt, das in der Literatur traditionell als geeignetste stationäre Phase für die Trennung von halogenierten KW-Stoffen angegeben ist.

[1] Chem. Zvesti **14**, 209—214 (1960) [Slowakisch]. (Mit russ. u. engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Petrochemie, Nováky (ČSR). M. Hřivnáč

Zur polarographischen Bestimmung von in Vinylacetat gelöstem Sauerstoff gibt S. Usami[1] folgende *Arbeitsvorschrift:* Die Grundlösung, 60% Dimethylformamid-Methanolgemisch (3:2), 35% Wasser mit Tetramethylammoniumbromid als Leitsalz, wird mit Stickstoff behandelt, dann werden die fehlenden 5% als Vinylacetat zugesetzt. Das Polarogramm an der Tropfelektrode ($m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}697\ mg^{2/3}\ sec^{-1/2}$) wird bei —0,5 V gegen die Quecksilberbodenelektrode ausgemessen, der Diffusionsstrom um den Blindwert korrigiert. Zur Auswertung dient eine Eichkurve aus Proben von 5% Wasser an Stelle von Vinylacetat, dessen Sauerstoffgehalt nach der Winkler-Methode bestimmt wurde.

[1] Jap. Analyst **8**, 807—810 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kurashiki Rayon Co., Ltd. (Japan). K. Cruse

Über die quantitative spektrochemische Analyse der Makronährstoffe in biologischem Material berichten K. Scharrer und G. K. Judel[1]. 1,0 oder 2,0 g der lufttrockenen, feinvermahlenen *pflanzlichen Substanz* werden 3—4 Std bei 450° C verascht und 40 mg der Asche mit 160 mg Graphitpulver (siehe unten) und 80 mg

Lithiumcarbonat im Achatmörser verrieben. Das Gemisch füllt man in eine als Anode dienende Graphitelektrode, die in der Achse eine Bohrung von 2 mm Durchmesser und 12 mm Tiefe hat. Als Kathode verwendet man gebrochene Spektralkohlenstäbe von 5 mm ⌀. Die Spektren werden hier im großen Littrow-Spektrographen der Fa. Hilger, London, aufgenommen (11 A, 110 V, Abstand der Elektroden 10 mm, 1. Brennphase 70 sec) und mit einem Schnellphotometer ausgewertet. *Al*, *Ca*, *Cu*, *Fe*, *K*, *Mg*, *Mn* und *Si* können so mit Abweichungen zwischen ± 7 und ± 18% bestimmt werden. Die Fehlerbreite macht die Methode lediglich für Reihenuntersuchungen brauchbar, bei denen der Anspruch auf Genauigkeit nicht allzu hoch ist. *Graphitpulver.* Zu 50 g spektralreinem Graphit mischt man in einer Kugelmühle 5,660 g Rubidiumchlorid, 0,957 g Nickelsulfat (· 7 H_2O), 0,393 g Berylliumsulfat (· 4 H_2O), 0,190 g Zinn(II)-chlorid (· 2 H_2O), 0,365 g Chromtrioxyd und 25,000 g Lithiumcarbonat. Das letzte dient als „Puffer", die anderen Substanzen liefern die Bezugslinien.

[1] Agrochimica (Pisa) **4**, 135—141 (1960). Univ. Gießen. Ursula Baumann

Zur schnellen Bestimmung von Carotin in Rauhfutter und Trockengrünfutter hat K. Papendick[1] ein Verfahren ausgearbeitet, das auf einer Warmextraktion mit Benzin und einer Durchlaufchromatographie mit anschließender photometrischer Messung beruht. — *Arbeitsvorschrift.* Je nach Carotingehalt werden 2—10 g Substanz (Korngröße < 2 mm; Material mit über 20% Wasser muß im Exsiccator über konz. Schwefelsäure vorgetrocknet werden) in einem 250 ml-Kjeldahl-Kolben mit 50 ml Benzin (Kp. 60—95° C) versetzt, und 2 Std auf dem Wasserbad (80° C) am Steigrohr erhitzt. Unter diesen Bedingungen treten keine Benzinverluste auf. Man kühlt auf 20° C ab und bringt dann einen aliquoten Teil (= 10 ml) auf die vorbereitete Säule (Al_2O_3 Merck nach Brockmann, 3 Std bei 500—600° C geglüht, dann auf 9% Wasser eingestellt). Bei dem eingestellten Wassergehalt werden die Begleitfarbstoffe festgehalten, Carotin läuft jedoch durch. Man wäscht die Säule mit Benzin (5—10 ml), bis sie unterhalb der adsorbierten Farbstoffe weiß erscheint. Die Abtrennung des Carotins ist bei einer Säule von 6—8 cm in wenigen Minuten erreicht. Die in einem graduierten Schüttelzylinder aufgefangene Carotinlösung wird mit Filter S 47 im Zeiss-Elko II gemessen. Die Auswertung erfolgt mit einer Eichkurve. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise können 20—30 Carotinanalysen je Tag durchgeführt werden.

[1] Landwirtschaftl. Forsch. **13**, 78—88 (1960). Staatl. Lehr- u. Versuchsanst. Grünlandwirtsch. Futterbau, Eichhof-Bad Hersfeld. L. Acker

Zur Prüfung der Thermostabilität von leicht flüchtigen Explosivstoffen wird nach V. Anger[1] die Substanz in Schmelzpunktsröhrchen (äußerer Durchmesser 1—1,5 mm) eingeschmolzen und in einem mit Bohrungen für die Capillaren versehenen Aluminiumblock erhitzt. Dauer und Art des Erhitzens werden je nach Art des zu untersuchenden Stoffes variiert. Aus dem Verhalten der Explosivstoffe (Verfärbungen, Gasentwicklung, Explosion) können Rückschlüsse über die Stabilität gezogen werden.

[1] Talanta (London) **3**, 210—212 (1959). Wien (Österreich). H. Garschagen

Zur Schnellbestimmung von Stickstoff in Nitrocellulose und Salpetersäure überprüft T. Murakami[1] die von F. Bowman und W. W. Scott[2] beschriebene Titration mit Eisen(II)-sulfat. *Nitrat* wird in schwefelsaurer Lösung unter Kühlen mit Eiswasser langsam titriert (weniger als 2 ml Fe^{II}-Lösung/min), wobei die Temperatur nicht über 10° C steigen darf. Bei Anwesenheit von Stickstoffperoxyd muß eine Korrektur angebracht werden. *Nitrocellulose* wird in 20 ml Aceton gelöst, durch

tropfenweise Zugabe von Wasser wieder gefällt und das Aceton abgedampft. Das erhaltene Pulver wird in Schwefelsäure gelöst und wie oben mit Eisen(II)-sulfat titriert. Die in 40—50 min durchführbare Stickstoffbestimmung steht in guter Übereinstimmung mit der Lungeschen Mikrometermethode.

[1] Jap. Analyst **9**, 100—105 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kogakuin Univ. (Japan). — [2] Ind. Engng. Chem. **7**, 766 (1915); vgl. diese Z. **55**, 349 (1916).
H. Garschagen

Zur Chrombestimmung in den in der Gerberei verwendeten wäßrigen Lösungen empfehlen P. Spacu, E. Antonescu und I. Albescu[1] die Überführung in $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ und die Messung der Farbintensität der erhaltenen violetten Lösung[2]. Die in den Gerbereilösungen vorhandenen Komplexbildner (Phthal-, Oxal-, Milch-, Ameisen-, Essigsäure) werden vor der Bestimmung zerstört, anwesendes Eisen wird auf einer Kationenaustauschersäule von $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ abgetrennt. Das auf der Säule zurückgehaltene Eisen kann später mit 4 n Salzsäure eluiert werden. Das Verfahren gestattet, 20—80 μg Cr/ml mit Fehlern zu erfassen, die meist kleiner sind als 0,5%. — *Ausführung.* Man verdampft die zu untersuchende Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne, versetzt den Rückstand mit 1 ml Perhydrol und 1 ml konz. Schwefelsäure und behandelt in bekannter Art weiter bis zur vollständigen Zerstörung der organischen Substanz. Die verbleibende grüne Lösung wird mit Wasser auf ein Volumen von 10 ml verdünnt, wobei sich ein p_H-Wert von etwa 4,5 ergeben soll. Man fügt in der Hitze 0,15 g K_2SO_4 zu, versetzt nach dem Abkühlen (je nach Cr-Gehalt) mit 0,25—0,5 g KSCN, in Anwesenheit von Eisen mit der doppelten Menge, und erhitzt 1 Std lang auf 80° C. Die Lösung muß nun violett gefärbt sein; ist sie grün, muß weiteres Rhodanid zugegeben werden. In Anwesenheit von Eisen gibt man die Lösung auf eine Wofatit P-Säule auf; die durchlaufende $[Cr(SCN)_6]^{3-}$-Lösung wird in einem 250 ml- oder 500 ml-Meßkolben aufgefangen. Man füllt mit Wasser zur Marke auf und mißt die Farbintensität im Photocolorimeter mit Gelbfilter (etwa 574 nm) in 5 cm-Küvetten gegen Wasser als Vergleichsflüssigkeit. Die Eichkurve (Gerade) wird mit Chrom(III)-sulfat von bekanntem Chromgehalt aufgestellt.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 230—231 (1960) [Rumänisch]. Lab. anorg. Chem. Akad. R.P.R. (Rumänien). — [2] Spacu, P., C. Gheorghiu u. E. Antonescu: diese Z. **174**, 81 (1960).
A. Kurtenacker

Zur Bestimmung des Polysulfidschwefels in Lösungen der Bariumpolysulfide (Insecticide, Fungicide) hat G. Blöckinger[1] das Verfahren von E. Schulek und E. Körös[2] dadurch verbessert, daß man den KCN-Überschuß mit Formaldehyd beseitigt und die Zersetzung des entstandenen Rhodanids durch Verkürzung der Kochdauer und Verminderung der Kochintensivität herabsetzt. Die Resultate sind auf diese Art mit relativen Abweichungen von $\pm$ 1% reproduzierbar. Aus einem Gemisch von Bariumsulfid und Schwefel entsteht der Polysulfidschwefel in wäßrigem Medium allmählich. Nach 8—10 Std erreicht die Konzentration an Polysulfid ein Maximum, um dann langsam bis zum Nullwert bei etwa 200 Std abzusinken. — *Bestimmung.* Von festem, homogenisiertem Material wird etwa 1 g eingewogen, in einem Meßkolben mit Wasser zu 100 ml ergänzt und gut durchgeschüttelt. Bei unhomogenisierbaren Handelspräparaten wägt man die Gesamtmenge der Probe ein und fügt für je 1 g der Probe 100 g Wasser zu. Die parallelen Analysen müssen immer mit gleich alten Probelösungen vorgenommen werden. In einem 250 ml-Meßkolben bringt man 2 g Borsäure in 100 ml Wasser durch 2—3 min dauerndes Sieden in Lösung, fügt nach Entfernung des Brenners 1,5 ml 10%ige KCN-Lösung zu und versetzt gleich darauf mit 5 ml der wäßrigen Probelösung. Nach 5 min langem Sieden fügt man noch in der Hitze 3 ml 5%ige Formaldehydlösung unter Schütteln zu und läßt anschließend 5 min stehen. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Flüssigkeit

wird mit 40 ml gesätt. Bromwasser versetzt, im verschlossenen Kolben 10 min stehengelassen und darauf zur Beseitigung der Bromdämpfe mit 5 ml 5%iger Phenollösung geschüttelt. Schließlich wird 1 g festes Kaliumjodid zugefügt und das freigesetzte Jod mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung gegen Stärke titriert; 1 ml 0,1 n Thiosulfatlösung entspricht 0,0016 g Polysulfidschwefel.

[1] Chem. Zvesti **14**, 32—37 (1960) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Pädagogische Hochsch., Bratislava (ČSR). — [2] Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 421 (1950); vgl. auch diese Z. **140**, 312 (1953). M. Hřivnáč

Infrarot-spektrophotometrische Bestimmung der isomeren Hexachlorcyclohexane. C. Lupu und G. Stănescu[1] haben das Verfahren von M. Milone und E. Borello[2] dadurch verbessert, daß sie für jedes Isomere gesonderte Eichkurven aufnehmen und zwar in einem Lösungsgemisch, das alle anderen Isomeren ungefähr in der gleichen Zusammensetzung enthält, wie sie in dem technischen Hexachlorcyclohexan (HCH) vorkommen. Dieses enthält: 50—72% α-, 9—32% β-, 7—15% γ-, 5—10% δ- und 1% ε-Isomeres. Die Messungen erfolgen für das β-Isomere in Acetonlösung, für die anderen Isomeren in CS_2-Lösung, und zwar bei folgenden Frequenzen bzw. Wellenzahlen, die jeweils den Absorptionsmaxima entsprechen: γ 485 cm^{-1} (Extinktionskoeffizient 2,77); α 507 (4,07); ε 547 (3,76); δ 567 (6,24); β 743 (18,67). Die Analysenfehler sind nicht größer als $\pm$ 0,5%. — *Ausführung.* Man löst 0,5 g der zu untersuchenden Probe von technischem HCH in 10 ml Schwefelkohlenstoff (p.a.) und verwendet zur Bestimmung der γ- und δ-Isomeren die 1,0 mm-, für das α-Isomere die 0,41 mm-KBr-Küvette. Zur Bestimmung des β-Isomeren löst man die Probe in Aceton und verwendet die 0,25 mm-NaCl-Küvette. Die Messungen erfolgen bei den oben angegebenen Frequenzen, die Gehalte werden aus den Eichkurven abgelesen. Auf die Bestimmung des in sehr kleiner Konzentration anwesenden ε-Isomeren (aus der CS_2-Lösung) wird meist verzichtet.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 232—235 (1960) [Rumänisch]. — [2] Gazz. Chim. Ital. **83**, 255 (1953); Chim. Analytique **34**, 189 (1952); vgl. diese Z. **140**, 315 (1953).
A. Kurtenacker

---

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Über die physikalischen und optisch-kristallographischen Eigenschaften einiger Antihistamine berichten J. W. Shell, N. F. Witt und C. F. Poe[1]. Sie haben die zur Identifizierung von 11 Antihistaminen in Mikromengen erforderlichen Konstanten ermittelt. Schmelzpunkt, Dichte, $\overset{3}{\rfloor}\alpha\,\beta\,\gamma$ und Molarrefraktion sind in einer Tabelle und die kristallographischen Eigenschaften in einer anderen zusammengestellt. Die Komplexorientierung der triklinen Kristalle von Methafurylenfumarat ist in stereographischer Projektion angegeben. Die Kristallformen der 11 Verbindungen sind aus ihren Mikrophotogrammen ersichtlich.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 31—37. Univ. Boulder, Col. (USA).
E. Müller, Würzburg

Zur papierchromatographischen Trennung und Identifizierung einer Reihe gebräuchlicher, zugelassener Farbstoffe in pharmazeutischen Präparationen kommt man nach Untersuchungen von F. J. Bandelin und J. V. Tuschhoff[1] mit einem einzigen Laufmittel aus, das man durch Verdünnen von 2 ml 28%iger Ammoniaklösung und 2 ml Isobutanol mit Wasser zu 100 ml erhält. Dieses Laufmittel wird im aufsteigenden Verfahren auf Whatman-Papier Nr. 1 bei Laufzeiten von 4—6 Std zur Trennung von Farbstoffmengen zwischen 5 und 50 μg verwendet.

Bei einigen Farbstoffkombinationen (FD & C Red Nr. 1, 2 und 4) ist die Laufzeit der Chromatogramme auf 12 Std zu erhöhen; in anderen Fällen sind spezielle Laufmittel erforderlich (FD & C Blue Nr. 1 und FD & C Green Nr. 2: Phenol-Wasser (80:20), Laufzeit 12 Std; FD & C Yellow Nr. 1 und FD & C Red Nr. 4: n Butanol- 2%iges Ammoniakwasser-Äthanol (100 + 100 + 50)]. — Zur Isolierung der Farbstoffe aus pharmazeutischen Präparationen verfahren die Verff. in folgender Weise: *a) Überzuckerte Tabletten (Dragees).* Eine genügende Anzahl der Tabletten (5—20 Stück) wird in einem 125 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 25 ml Wasser bis zur Auflösung des Zuckerüberzuges umgeschwenkt und dann in einen 50 ml-Meßkolben filtriert. Das zur Marke verdünnte Filtrat oder ein aliquoter Anteil davon wird in einem 125 ml-Schütteltrichter mit konz. Salzsäure (2 ml je 5 ml Lösung) angesäuert und anschließend 2mal mit je 5 ml n-Amylalkohol extrahiert. Weitere Anreicherung erreicht man gegebenenfalls durch 2malige Rückextraktion mit je 2,5 ml 2%iger Ammoniaklösung, Ansäuern mit 2 ml konz. Salzsäure und erneute 2malige Extraktion mit je 1 ml n-Amylalkohol. Von den Extrakten werden geeignete Mengen auf die vorbereiteten Papiere gebracht und zusammen mit Standard-Farbstofflösungen chromatographiert. — *b) Gepreßte Tabletten und Pulver* werden mit 2%igem Ammoniakwasser ausgezogen; die resultierende Lösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert und weiterbehandelt wie unter a) beschrieben. — *c) Flüssigkeiten* werden mit konz. Salzsäure angesäuert (2 ml je 5 ml Probenflüssigkeit) und weiter nach Vorschrift a) behandelt. — Zur Identifizierung der Farbstoffe im Chromatogramm dienen 1. der Vergleich der R_f-Werte mit denjenigen der Standardproben, 2. die beim Räuchern mit Ammoniak- oder Salzsäuredämpfen auftretenden Farbumschläge und 3. die Absorptionsspektren. Zur Messung der Absorptionsspektren werden die Farbstoffe aus den ausgeschnittenen und zerkleinerten Flecken mit einer 0,5%igen Natriumacetatlösung in 50%igem Äthanol eluiert und die Lösung abzentrifugiert. — Eine Liste der untersuchten Farbstoffe, ihrer R_f-Werte und ihrer Reaktionen mit Ammoniak- und Salzsäuredämpfen findet man im Original.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc. sci. Edit. **49**, 302—304 (1960). Res. Labs. of Flint, Eaton & Co., Decatur, Ill. (USA). H. Hartkamp

Zur papierchromatographischen (p-chr) Identifizierung der Haschisch-Inhaltsstoffe Cannabidiol(I), Cannabinol(II) und Tetrahydrocannabinol(III) (Formeln im Original) bringt man nach der von F. Korte und H. Sieper[1] ausgearbeiteten *Arbeitsweise* die Extrakte von Cannabis sativa oder C. indica auf hydrophobiertes Schl. & Sch.-Papier 2043 a hy und entwickelt absteigend mit der wäßrigen Phase des Systems Ligroin-Benzol-Chloroform-Methanol-Wasser (2:2:1:4:1). Während die in den Extrakten vorhandenen Farbstoffe auf der Startlinie zurückbleiben, zeigen die Substanzen I—III die in der Tabelle angegebenen R_f-Werte. Durch Besprühen der P-chr mit den in der Tabelle angeführten Sprühreagens-Kombinationen treten folgende Farben auf:

Sprühreagens-Kombination	III, R_f 0,53	II, R_f 0,67	I, R_f 0,74
1. Beam/Pauly[2]	citronengelb	ockerbraun	schmutzig dunkelgelb
2. Beam/2,6-Dichlorchinonchlorimid[3] (DCC)	kobaltblau	blaugrün	lila
3. Beam/diaz. p-Nitranilin[4] (DNA)	citronengelb	orange	rotbraun
4. DCC/DNA	citronengelb	ockerbraun	orange
5. DCC/Pauly	kobaltblau	blaugrün	lila

Man besprüht beispielsweise mit dem Reagens nach BEAM, wobei sich I blau färbt, während II unter der Analysenquarzlampe mit Filter 255 nm als hellblau fluorescierender Fleck sichtbar wird (I und III geben schwache Fluorescenzlöschung). Bei anschließender Besprühung mit dem Reagens nach PAULY, DCC oder DNA erscheint auch III als farbiger Flecken.

[1] Angew. Chem. **72**, 210 (1960). Univ. Bonn. — [2] FISCHER, F. G., u. H. DÖRFEL: Hoppe Seylers Z. physiol. Chem. **297**, 278 (1954). — [3] HOFMANN, E., u. G. HOFFMANN: Naturwissenschaften **45**, 337 (1958); vgl. diese Z. **168**, 232 (1959). — [4] GRÜNE, A.: Chimia (Zürich) **11**, 173, 213 (1957); vgl. diese Z. **162**, 45 (1958). K. SÖLLNER

Zur quantitativen Bestimmung der Flavanone in Citrus-Bioflavanoiden verwendeten K. M. ROWELL und D. H. WINTER[1] die nach Reduktion mittels Borhydrid bei Versetzen mit Salzsäure entstehenden Rotfärbungen[2]. Getestet wurden folgende Flavanone: *Hesperidin* (Hesperitin-7-rhamnoglucosid), *Hesperitin* (3′,5,7-Trihydroxy-4′-methoxy-flavanon), *Naringindihydrat* (Naringenin-7-rhamnoglucosid) und *Naringenin* (4′,5,7-Trihydroxyflavanon). — *Arbeitsweise.* 50 mg (von Hesperidin 100 mg) der Flavanone werden in einem 100 ml-Meßkolben in 10 ml 0,1 n Natronlauge gelöst und mit Wasser aufgefüllt. Anschließend verdünnt man nochmals auf 1:10 bei Hesperidin, 1:20 bei Hesperetin und Naringin sowie 1:40 bei Naringenin. 5 ml der fertig verdünnten Endlösungen werden in ein Prüfröhrchen pipettiert, welches 50 mg 97%iges Kaliumborhydrid enthält. Nach Lösen des Borhydrids fügt man zur Reduktion der Flavanone tropfenweise 5 ml 0,5 n Essigsäure zu (geeignete Vorrichtung dafür wird im Original beschrieben). — In ein mit Polyäthylenstopfen verschließbares Prüfglas pipettiert man 5 ml Säurereagens (5 ml konz. Salzsäure werden zu 100 ml mit Eisessig verdünnt). Hierzu gibt man 1 ml der reduzierten Flavanonlösung, schüttelt und stellt in ein Wasserbad von 20 ± 0,5° C. Man photometriert nach 18 min (Hesperidin), 30 min (Naringin und Naringenin) bzw. 5 min (Hesperetin) in einem Spektralphotometer bei 535—560 nm gegen einen Blindwert, der aus 1 ml reduzierter Flavanonlösung und 5 ml Eisessig hergestellt wurde. Die Absorptionsmaxima der entstandenen Farbstoffe betragen 552 nm für Naringin, 560 nm für Hesperidin, 535 nm für Naringenin und 540 nm für Hesperetin. — Die Auswertung erfolgt mit analog aufgestellten Eichkurven. — Die Anwendung der Methode zur Analyse von Pharmaceuticis wird beschrieben.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **48**, 746—749 (1959). Sunkist Growers, Ontario, Calif. (USA). — [2] HOROWITZ, R. M.: J. org. Chemistry **22**, 1733 (1957).
H. GARSCHAGEN

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Rutin- bzw. Flavanolgehaltes von Pflanzenextrakten und pharmazeutischen Präparaten gibt H. RÖMISCH[1] bekannt. — *Eichkurve.* Man versetzt 2 ml einer wäßrig-methanolischen Lösung von je 50, 100, 150, 200 und 250 µg Rutingehalt mit 0,6 ml Eisessig, 10,0 m einer Mischung von 20 ml reinem Pyridin mit 80 ml dest. Wasser und 2,5 ml einer Lösung von $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (12,072 g mit Methanol zu 100 ml ergänzt), füllt den Ansatz mit dest. Wasser zu 25 ml auf und filtriert nach 3—5 min langem Stehen bei Raumtemperatur durch ein gehärtetes Filter oder eine Glasfritte. Nach Verwerfen der ersten 5 ml des Filtrates ermittelt man mit dem Rest die Extinktion in einem Pulfrich-Photometer mit Filter S 42 in 5 cm-Küvetten gegen einen Leeransatz ohne $AlCl_3$-Zusatz (Eichtabelle im Original). *Bestimmung. a) in Lösung oder in pharmazeutischen Präparaten:* Nach Extraktion des Rutins mit wasserhaltigem Methanol verfährt man mit den Lösungen wie bei Aufstellung der Eichkurve. *b) in Extrakten nach papierchromatographischer Auftrennung.* Man bringt auf die Startlinie eines 25 × 250 mm großen, mit 0,1 n Salzsäure gereinigten Streifens Schl. & Sch.-Papier 2043 b M eine 75—150 µg Rutin entsprechende Menge des Extraktes, entwickelt

nach dem Trocknen aufsteigend innerhalb von 3 Std mit Essigester-Eisessig-Wasser (20:6:7,2), schneidet die im UV-Licht lokalisierte Rutinzone aus, wobei man auf allen Seiten etwas Papier überstehen läßt, extrahiert sie im Mikrosoxhlet 10 min lang mit einer Mischung von 0,6 ml Eisessig und 3 ml Methanol und verfährt mit dem Auszug weiter wie beschrieben. Mengen bis 150 µg können auch bei Zimmertemperatur mit 0,6 ml Eisessig und 5 ml Methanol 30 min lang extrahiert werden. *c) in chlorophyllhaltigen Extrakten.* Man mischt in einem Zentrifugenglas 5 ml des mindestens 80% Methanol enthaltenden Extraktes mit 2 ml Tetrachlorkohlenstoff, versetzt die klare Mischung mit 3 ml Wasser, zentrifugiert, trennt die methanolisch-wäßrige Phase ab, verdünnt sie mit Methanol auf einen Rutingehalt von 50 bis 200 µg/ml und verfährt mit dieser Lösung weiter wie beschrieben. Liegen in dem Analysenmaterial noch andere Flavonole vor, so werden diese als Rutin mitbestimmt. Das Original enthält Arbeitsbeispiele für die Flavonolbestimmung in Auszügen von *Buchweizen, Sophora japonica, Eucalyptus* und *Roßkastanien.*

[1] Pharmazie **15**, 33—38 (1960). VEB Arzneimittelwerk Dresden. K. Söllner

Zur Bestimmung von freiem Menthol in Pfefferminzöl gibt M. J. Blake[1] eine Methode bekannt, die auf der Bildung von Chlorwasserstoff bei der Rückflußdestillation mit Chloroacetylchlorid beruht. Die gebildete Salzsäure wird mit Silbernitrat bestimmt. — *Arbeitsweise.* 400—500 mg Pfefferminzöl (200—300 mg Menthol) werden unter Vermeidung von Verdunstungsverlusten durch den Tropftrichter auf der mittleren der drei Öffnungen eines 500 ml-Rundkolbens gegeben, in dem sich 40 ml Toluol befinden. Durch die zweite Öffnung ist ein Thermometer eingeführt. Durch den gleichen Schliff wird gereinigter Stickstoff eingeleitet. Die dritte Öffnung ist mit einem Rückflußkühler versehen. Durch den Tropftrichter wird dann die Lösung von 1 g Chloroacetylchlorid in 20 ml Toluol gegeben. Der Kolben wird auf 101—102° C unter gleichzeitiger Rührung mit einem Magnetrührer erwärmt. Das Destillat wird durch den Stickstoffstrom (120 Blasen/min) in eine Waschflasche mit Glasfritte geleitet, die sich in einem mit Eis-Wassermischung gefüllten Dewar-Becher befindet. Von dort wird der Gasstrom in eine 2. Waschflasche mit Marke bei 50 ml geleitet, in der sich 25 ml 0,1 n Silbernitratlösung befinden, die mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt werden. Nach 1 Std wird der Inhalt der 2. Waschflasche in einen Erlenmeyer-Kolben übergeführt, mit 3 ml Salpetersäure, 3 ml Nitrobenzol und 2 ml Eisenammoniumsulfatlösung versetzt. Der Überschuß an Silbernitrat wird mit 0,1 n Ammoniumthiocyanatlösung zurücktitriert. In gleicher Weise wird ein Blindversuch durchgeführt. Die Berechnung geschieht nach der Formel: Prozent Menthol = [ml 0,1 n NH_4SCN-Lösung (blind) — ml 0,1 n NH_4SCN-Lösung (Probe)] · 15,627 · 100/Einwaage in mg.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **49**, 175—177 (1960). School Pharmacy, Agricult. College, Fargo, N.D. (USA). B. Rossmann

Eine verbesserte Tüpfelreaktion zur Erkennung von Herzglykosiden hat K.-H. Segel[1] ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* Man beschickt die Vertiefungen einer weißen Tüpfelplatte mit je 3 Tr. 80—84%iger Schwefelsäure, gibt auf den Rand der Vertiefung 30—50 µg des zu identifizierenden Glykosides und verreibt die Substanzkörnchen mittels eines in 5%ige chloroformige Furfurollösung eingetauchten Glasstabes mit der Säure. Es treten dabei nach 10 sec, 1, 3, 5, 10 und 30 min sowie nach 1 und 2 Std folgende Farben auf: *Scillaren:* rotviolett, violett bis zu 1 Std, dann dunkelviolett. *Digitoxin:* graubraun, graubraun, rötlichgraubraun, schmutzigviolett bis nach 30 min, dann schwarzviolett. *k-Strophantin:* braungrün, dunkelbraungrün, grünlichbraun mit violettem Rand, schwarzbraun mit violettem Rand, schwarz mit graublauem Rand, bis 2 Std. *Convallatoxin:* hellgelb, grünlichgelb,

braun mit violettem Rand, violettbraun mit violettem Rand, schwarzbraun mit bläulichgrauem Rand, schwarzbraun mit graublauem Rand, schwarzbraun, violettschwarz. *Cymarin:* graubraun, braun, dunkelbraun, schwarzbraun mit violettem Rand, schwarzbraun mit violettem Rand, fast schwarz mit graublauem Rand, grauschwarz, schwarzblau. *Cymarol:* braun, dunkelbraun, rötlichdunkelbraun, rötlichdunkelbraun, braunviolett, violettschwarz bis nach 2 Std. *Ouabain (g-Strophantin):* farblos, gelblich, gelblich, hellbraun, braun, dunkelbraun, —, —. *Digitoxigenin:* rosa, dunkelweinrot, bis nach 5 min dunkelviolett, schwarzviolett, schwarzviolett, schwarz. *Strophanthidol*: farblos, nach 30 sec rosa, rotbraun, schmutzigweinrot, purpur, dunkelpurpur, schwarzpurpur, dunkelviolett, dunkelviolett. *Strophanthidin*: grünlichgelb, schmutziggelbgrün, dunkelbraun, rostbraun, schwarzbraun mit violettem Rand, dunkelviolett, schwarzviolett bis zu 2 Std. *Strophanthidinsäure:* farblos, farblos, hellgelb, schwach grau, blaugrau, blaugrün, —, —. *Digitoxigenin-3-acetat:* hellrosa, nach 30 sec rosarot, weinrot, weinrot, dunkelweinrot, dunkelviolett, schwarzviolett, schwarzviolett, schwarz. *Strophanthidin-3-acetat:* dunkelrosa, dunkelgrünlichbraun, braun, dunkelbraun, schwarzbraun, nach 20 min grauschwarz, schwarz bis 2 Std. — Eine im Original enthaltene Tabelle der genannten Digitaloide führt zugleich die Farbreaktionen mit reiner 84%iger Schwefelsäure an.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 27—30. Dtsch. Akad. Wiss., Berlin-Buch. K. Söllner

Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung von Vitamin A in pharmazeutischen Präparaten haben J. A. Napoli, B. Z. Senkowski und A. E. Motchane[1] angegeben. Es stellt eine Modifikation der in U.S.P. XV angegebenen Methode dar, wobei die Änderung im wesentlichen in der Beschränkung auf eine einzige Extraktion beruht. — *Arbeitsvorschrift.* Das Probenmaterial (mindestens 100 mg mit mindestens 10000 iE) wird, falls flüssig oder kristallin, unmittelbar in ein 25 ml-Meßkölbchen eingewogen, mit 1 ml Äther gelöst und mit Isopropanol aufgefüllt. Davon werden 5 ml in ein 125 ml-Verseifungskölbchen gegeben. Pulver werden in Wägegläschen eingewogen, in ein Verseifungskölbchen übergeführt und mit 7 ml Glycerin versetzt. Flüssige Multivitaminpräparate werden direkt in dieses Kölbchen eingewogen. Bei carotinhaltigen Präparaten muß das Carotin vorher entfernt werden, indem man 1 g der Probe mit 20 ml Isopropanol versetzt, mit Stickstoff durchperlt, 10 min schüttelt, zentrifugiert und 5 ml der überstehenden Lösung zur Analyse verwendet. In das Verseifungskölbchen gibt man 30 ml Äthanol sowie 3 ml Kalilauge (50 g KOH in 100 g Lösung). Man kocht unter Stickstoff 30 min unter Rückfluß, kühlt unter der Wasserleitung auf Zimmertemperatur ab, versetzt mit 30 ml Wasser und überführt quantitativ in einen braunen 250 ml-Scheidetrichter (bei trockenen Vitamin A-Präparaten gibt man zunächst 20 ml hinzu und spült mit 10 ml nach). Man gibt 2 g wasserhaltiges Natriumsulfat zu. Das Verseifungskölbchen wird mit 3 mal 50 ml Äther ausgespült. Man sammelt den Äther im Scheidetrichter und schüttelt dann unter Stickstoff 2 min lang. Nach Trennung der Schichten verwirft man die wäßrige Phase. Die Ätherschicht wird zuerst mit 60 ml Wasser unter vorsichtigem Umschwenken gewaschen, dann dreimal mit je 50 ml Wasser unter zunehmend kräftigerem Schütteln. Der Ätherextrakt wird in einen 250 ml-Meßkolben gesammelt und mit Äther aufgefüllt. Die weitere Verdünnung wird mit Isopropanol vorgenommen. Die Konzentration an Äther in der zu messenden Lösung sollte 5% nicht übersteigen bei einer Konzentration an Vitamin A von 10—15 iE/ml. Die Absorption wird bei 310, 325 und 334 nm jeweils viermal gemessen. Dann errechnet sich $E^{1\%}_{1\,cm}$ (325 nm) $= E \cdot V/(W \cdot 100 \cdot L)$, wo E die durchschnittliche Absorption bei 325 nm, V das die Probemenge W (in Gramm) enthaltende Volumen in Millilitern und L die Schichtdicke in Zentimetern bedeuten. Die Korrektur für

die irrelevante Absorption wird nach U.S.P. XV berechnet: $A_{325\ \mathrm{corr.}} = 6{,}815\ (A_{325}) - 2{,}555\ (A_{310}) - 4{,}260\ (A_{334})$. Das Verfahren soll wesentlich genauer sein als die U.S.P.-Methode.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **48**, 611—617 (1959). Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N.J. (USA). L. Acker

Zur Bestimmung von Azulen-Bildnern in der Schafgarbe (Achillea millefolium L.) benutzen K. H. Müller und H. Honerlagen[1] die von E. Stahl[2] beschriebene Reaktion mit p-Dimethylamino-benzaldehyd und umgehen so die bisher übliche mit Unsicherheiten behaftete Wasserdampfdestillation. — *Arbeitsweise.* 1—10 g der fein gemahlenen Droge werden in einem Soxhlet-Apparat mit 100 ml Pentan 90 min lang extrahiert (zum Nachweis vollständiger Extraktion kann eine einstündige Destillation mit Wasserdampf und Brombenzol im Apparat von H. Panzer[3] herangezogen werden). Das auf 10 ml abgedampfte Pentan wird mit 20 ml EP-Reagens (siehe unten) unter ständigem Schütteln 10 min lang im Wasserbad von 90° C erwärmt. Die beim Abkühlen auf Raumtemperatur abgeschiedenen fettigen Verunreinigungen werden durch Watte abfiltriert, die mit Wasser nachgewaschen wird. Das Filtrat wird auf 100 ml verdünnt, 10 ml dieser Lösung werden entnommen, nochmals auf 100 ml verdünnt, und die Extinktion wird bei 640 nm gegen Wasser gemessen. Bei auftretender Opalescenz wird nochmals bei 800 nm gemessen und der gefundene Wert von E_{640} abgezogen. Der Gehalt an Azulen-Bildnern in Prozent ist $(E_{640} - E_{800}) \cdot 100/239 \cdot$ Einwaage. — *EP-Reagens.* Man mischt 0,25 g p-Dimethylaminobenzaldehyd (farblos), 50,00 g 96%ige Essigsäure, 5,00 g 85%ige Orthophosphorsäure und 45,00 g dest. Wasser.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **100**, 309—310 (1960). Fa. Nattermann & Cie., Köln-Braunsfeld. — [2] Dtsch. Apotheker-Ztg. **93**, 197 (1953). — [3] Dtsch. Apotheker-Ztg. **54**, 1000 (1939). B. Rossmann

Die papierchromatographische (p-chr) Trennung und Identifizierung von Xanthotoxin (I), Imperatorin (II) und Bergapten (III) in Auszügen von Ammi majus L. bearbeiteten A.-A. A. Rahman und A. A. Kassem[1]. — *Arbeitsweise.* Man chromatographiert aufsteigend auf Durieux-Papier bei 13—18° C 0,5%ige Lösungen von I, II und III sowie Flüssigextrakte 1:1 von A. majus mit 50%igem Äthanol als Fließmittel. Die Sichtbarmachung der Substanzen erfolgt durch Besprühen der getrockneten P-chr mit modifiziertem Dragendorff-Reagens (siehe unten), wobei mit je 4 Tr. der 0,5%igen Lösungen folgende beständigen Farben erhalten werden: I orange, II rot, III lederfarben. Verwendet man als Sprühreagens eine Lösung von 1 g Jod und 1 g KJ in 1000 ml dest. Wasser, so lassen sich noch die in je 1 Tr. der 0,5%igen Lösungen vorhandenen Stoffe als innerhalb einiger Minuten verblassende Flecken von ziegelroter bei I, gelber bei II und violetter Farbe bei III nachweisen. Die mittleren R_f-Werte betragen (aus A. majus-Extrakten in Klammern) für I 0,866 (0,853), II 0,917 (0,909), III 0,793 (0,791). — *Dragendorff-Reagens.* Man suspendiert 4,52 g basisches Wismutnitrat in 200 ml dest. Wasser, versetzt mit 50 ml Eisessig und gibt eine Lösung von 40 g Kaliumjodid in 100 ml Wasser zu. Zum Gebrauch mischt man 5 ml dieser Lösung mit 10 ml Eisessig und füllt mit Wasser auf 100 ml auf.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **292**, 277—282 (1959). Univ. Kairo (Ägypten). K. Söllner

Bestimmung von Niacin. O. Pelletier und J. A. Campbell[1] weisen an zahlreichen Versuchen nach, daß die *Niacinbestimmung* nach der A.O.A.C.-Methode weniger genau ist als ein aus dieser entwickeltes eigenes Verfahren. So wurde

zugesetztes Niacin nach der A.O.A.C.-Methode zu 74—110%, nach der Methode der Verff. aber zu 96—103% wiedergefunden. — *Arbeitsweise.* In sechs 250 ml-Erlenmeyer-Kolben gibt man je 1,5 g $Ca(OH)_2$ und pipettiert dazu 0, 5, 10, 15, 20 und 25 ml Standardlösung (siehe unten). In einen weiteren Kolben, ebenfalls mit 1,5 g $Ca(OH)_2$ beschickt, gibt man 2,5g der Probe (ungefähr 100 µg Niacin entsprechend). Nach Zugabe von je 90 ml Wasser und Mischen autoklaviert man 2 Std bei einem Druck von etwa 1 at. Dann wird der heiße Inhalt gut gemischt, auf 40° C abgekühlt und in einem 100 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. 50 ml der überstehenden Lösung werden in Zentrifugengläser gegeben und 15 min im Eisbad gekühlt. Nach 15 min Zentrifugieren pipettiert man 20 ml in andere Gläschen, die je 8 g $(NH_4)_2SO_4$ und 2 ml Pufferlösung enthalten (60 g $Na_2HPO_4 \cdot 7\ H_2O$ + 10 g KH_2PO_4/200 ml). Man erwärmt unter Umschütteln auf 55—60° C, zentrifugiert 5 min und filtriert. Je 5 ml der Filtrate gibt man in weitere Röhrchen, setzt 10 ml Wasser zu und läßt alle Röhrchen 30 min im Eisbad stehen. Dann gibt man 10 ml kalter 10%iger CNBr-Lösung (siehe unten) zu allen Röhrchen. Nach 30 sec werden die Röhrchen mit 1 ml 55%iger Sulfanilsäurelösung (siehe unten) versetzt, verschlossen und wieder ins Eisbad gestellt. 12—15 min später wird die Extinktion mit Filter 470 nm abgelesen. Ein Blindversuch mit 5 ml Standardfiltrat und allen Reagentien außer CNBr-Lösung wird parallel durchgeführt. — *Die Standardniacinlösung* wird aus 50 mg gut vorgetrockneter Nicotinsäure durch Lösen in 500 ml Alkohol hergestellt (1 ml = 100 µg Niacin). Davon werden 10 ml zu 100 ml mit Wasser verdünnt (1 ml = 10 µg Niacin). Dann sind Milligramm/100 g Probe = C/10 · Gramm Probe wobei C, die durch die Blindversuche korrigierte Konzentration, an der Eichkurve abgelesen wird. — *CNBr-Lösung.* Unter dem Abzug löst man 40 g CNBr in 370 ml Wasser von 40° C, füllt auf 400 ml auf und bewahrt die Lösung im Kühlschrank auf. — *Sulfanilsäurelösung.* 27 ml Wasser und 27 ml Ammoniak werden zu 55 g $NH_2C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ gegeben. Mit Ammoniak oder 5 n Salzsäure wird auf p_H 7 eingestellt und auf 100 ml aufgefüllt. Im Dunkeln aufzubewahren!

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 625—630 (1959). Dpt. Nat. Health Welfare Ottawa, Ont. (Canada). B. Rossmann

Isonicotinsäurehydrazid und N-Acetyl-D-glucosaminyl-isonicotinsäurehydrazid lassen sich nach W. Nielsch und L. Giefer[1] mit *1,2-Naphthochinon-4-sulfonat* bestimmen. Die genauen Bedingungen zur Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid (INH) werden an wäßrigen Lösungen ermittelt. Das Verfahren wird dann auf die Bestimmung von N-Acetyl-D-glucosaminyl-isonicotinsäurehydrazid (INHASAN) angewandt. Die Methode ist aber für INH nicht spezifisch, da nicht nur INH-Metabolite und -Derivate, sondern auch viele andere Stoffe eine ähnliche Färbung ergeben. Es müssen daher bei der Anwendung des Verfahrens die störenden Stoffe ausgeschaltet werden. — *Arbeitsweise.* Die neutrale Lösung wird in einem 25 ml-Meßkolben mit 2 ml Pufferlösung p_H 8,5 (siehe unten) versetzt. Nach Zufügen von 0,5 ml einer 0,2%igen Lösung von 1,2-Natriumnaphthochinon-4-sulfonat und Schütteln läßt man 5 min stehen. Dann gibt man 0,5 ml einer frisch bereiteten 2%igen Natriumsulfitlösung in obiger Pufferlösung zu, mischt, füllt auf und läßt 20—60 min im Dunkeln stehen. Ebenso bereitet man eine Blindlösung der Reagentien. Die Extinktion wird im Elko II mit Filter S 45 E in 5 cm-Küvette oder im Eppendorf-Gerät mit Filter Hg 436 in 4 cm-Küvetten gemessen. — *Pufferlösung p_H 8,5.* 64,75 ml einer Lösung von 19,1 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$ in 1 l Wasser werden mit 35,25 ml 0,1 n Salzsäure gemischt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 17—26. Fa. Benckiser G.m.b.H., Ludwigshafen/Rh. B. Rossmann

Zur Identifizierung von Meprobamat *(2,2-Di-[carbamoyl-oxymethyl]-pentan)* verwendet E. B. Dechene[1] das *Dixanthylderivat* und bestimmt die Eigenschaften dieser Substanz. — *Arbeitsweise.* Man versetzt 0,100 g Meprobamat mit 0,3 g 9-Xanthenol in 5 ml Eisessig und 5—10 μg Dixanthylmeprobamatkristallen, läßt 16 Std stehen und setzt dann 45 ml 80%iges wäßriges Isopropanol zu. Nach 1 Std Stehen im Eisschrank erhält man Kristalle, die bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt etwa 95%. Das Produkt schmilzt bei 188—189° C, enthält 4,80% Stickstoff (berechnet 4,84%) und zeigt in der Absorptionskurve zwei Maxima bei 240 und 289 nm. Die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln ist angegeben.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **12**, 255—256 (1960). Ch. E. Frosst u. Co., Montreal, Quebec (Canada). Ursula Baumann

Gravimetrische Mikrobestimmung von Flaxedil. Nach Mitteilung von P. Spacu und E. Antonescu[1] ist das früher beschriebene Makroverfahren[2], das auf der Fällung mit $K_3[Cr(SCN)_6]$ beruht, auch zur Mikrobestimmung von Flaxedil geeignet. — *Ausführung.* Man säuert die in einem Emich-Becher befindliche Flaxedillösung mit 5—6 Tr. konz. Salzsäure an, behandelt mit konz. $K_3[Cr(SCN)_3]$-Lösung bis zur Violettfärbung der über dem Niederschlag befindlichen Flüssigkeit, filtriert nach 5 min, trocknet bei 120° C und wägt. 0,5—1,5 mg Flaxedil werden mit Fehlern von etwa ± 0,02 mg wiedergefunden.

[1] Stud. Cercet. Chim. (Bucureşti) **8**, 179—180 (1960) [Rumänisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Centr. cercet. chim. Acad. R.P.R., Bucureşti (Rumänien). — [2] Spacu, P., u. E. Antonescu: Stud. Cercet. Chim. (Bucureşti) **7**, 389 (1959); vgl. diese Z. **177**, 457 (1960). A. Kurtenacker

Alkaloide. *Die gewichtsanalytische Bestimmung von Ephedrin und Pseudoephedrin in Ephedra* auf Grund verschiedener Wasserlöslichkeit ihrer Oxalate beschreiben M. I. Gorjaev, S. A. Moškevič, R. N. Sazonova und I. M. Šabanov[1]. Nach der Art der vorangegangenen Abtrennung der Alkaloide aus Ephedra werden zwei Varianten des Verfahrens beschrieben. — *Ausführung. I. Variante.* Das Gemisch (200 ml) der aus 20 g Ephedra durch Behandlung mit 1%iger Schwefelsäure und nachfolgende Extraktion mit Petroläther abgetrennten Alkaloide wird aus der Mikrobürette mit 2%iger Oxalsäurelösung gegen Lackmus neutralisiert. Die Gesamtkonzentration der Alkaloide kann dann wie folgt ermittelt werden: $x\% = (V \cdot 52{,}8)/(100 - a)\,2$; V = Verbrauch an Oxalsäurelösung, a = Feuchtigkeitsgehalt von Ephedra in Prozent. Die Lösung wird auf die Hälfte eingeengt und bei 3—5° C zur Fällung des Ephedrinoxalats gekühlt. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag auf dem Filter bei 105° C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Ephedringehalt (x) wird nach der Gleichung ermittelt: $x\% = (b \cdot 0{,}786 + c)/(100 - a)\,2$; b = Ephedrinoxalat in Milligramm, 0,786 = stöchiometrisches Verhältnis von Ephedrinoxalat zu Ephedrin; $c = 5\%$ der Gesamtkonzentration der Alkaloide (Korrekturfaktor für die Löslichkeit des Ephedrinoxalats; mithin $c = V \cdot 2{,}64$; a = Feuchtigkeitsgehalt von Ephedra in Prozent). Nach dem Eindampfen des Filtrats zur Trockne bei 105° C wird der Rückstand gewogen und der Pseudoephedringehalt berechnet: $x\% = (b \cdot 0{,}786 - c)/(100 - a)\,2$. — *II. Variante.* Die Alkaloide werden aus 10 g Ephedra nach Zusatz von 4 g Natriumchlorid und 20 ml 10%iger Natronlauge durch Dampfdestillation bei 127—142° C abgetrennt. Das Destillat (1500 ml), das Alkaloide und Ammoniak enthält, wird mit 0,1 n Salz- oder 0,1 n Schwefelsäure gegen Methylrot auf Rosa eingestellt und mit 0,1 n Lauge bis zur gelben Färbung zurücktitriert. Die Gesamtkonzentration der Alkaloide, korrigiert für den Ammoniakgehalt beträgt: $x\% = (V - 8{,}24)\,16{,}5/(100 - a)$. V = Verbrauch an 0,1 n Salz- oder Schwefelsäure,

a = Feuchtigkeitsgehalt von Ephedra in Prozent. Die Lösung wird nach der Titration auf 100 ml eingeengt und bis zur Sättigung mit Natriumchlorid versetzt. 20 ml 30%ige Natriumhydroxydlösung werden dazugegeben, und es wird mit je 15—20 ml Äther 10—11 mal bis zur vollständigen Abtrennung der Alkaloide extrahiert. Nach Entfernung des Äthers verfährt man weiter wie bei Variante I beschrieben und berechnet den Ephedrin- bzw. Pseudoephedringehalt: $x\% = (b \cdot 0{,}786 + c)/(100 - a)$; $x\% = (b \cdot 0{,}786 - c)/(100 - a)$. Die Ergebnisse beider Bestimmungsmethoden stimmen ausreichend überein.

[1] Ž. prikl. Chim. **32**, 2313—2320 (1959) [Russisch]. DAMJANA VUKANOVIĆ

Ein physiologisches Verfahren zur Bestimmung der Belladonna-Alkaloide in Blattpulver wurde von J. DELGA, C. PALLAGET und J. CARIOU[1] ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* Man übergießt in einem mit Schliffstopfen versehenen Zentrifugenglas 1 g des gepulverten Analysenmateriales mit 15 ml Äther (1 ml Ammoniak enthaltend), schüttelt 2 Std lang und zentrifugiert. Von dem blanken Zentrifugat verdampft man 1 ml bei Raumtemperatur im Vakuum zur Trockne, löst den Rückstand in 1 ml 0,01 n Schwefelsäure, fügt 5 ml 70%igen Alkohol zu, füllt die Lösung mit dest. Wasser auf 100 ml auf und verdünnt diese Standardlösung nochmals im Verhältnis 1:10 (Lösung I). Nun entnimmt man einer erwachsenen, seit dem Vortage nicht mehr gefütterten Ratte ein 1,5 cm langes Stück des Duodenums, befestigt es in einem Myograph in einem Bade von 37° C warmer Tyrodelösung und belüftet mit Sauerstoff, den man in kleinen Bläschen durch die Badflüssigkeit leitet. Bringt man dann Mengen von 5—10 μg Acetylcholin (AC) in das Bad, so wird je nach Empfindlichkeit des Darmstückes ein mehr oder minder intensiver Spasmus erzeugt, dessen Stärke auf einem Trommelgerät registriert wird. Hat man die für die Erzeugung eines starken Spasmus nötige Menge AC ermittelt, so beschickt man das Bad 1 min vor Zusatz des AC mit zwischen 0,05 und 0,20 μg wechselnden Mengen von *Atropin* und ermittelt die Atropinmenge, die nötig ist, um den durch den AC-Spasmus erzeugten Ausschlag auf dem Registriergerät auf die Hälfte der Amplitude zu verringern. Hiernach gibt man wechselnde Mengen der Lösung I zu, bis der gleiche Effekt erreicht ist (Photo im Original).

[1] Ann. pharmac. franç. **17**, 531—535 (1959). Hôpital milit., Val-de-Grâce (Frankreich). K. SÖLLNER

Die UV-Absorptionsspektren der Pharmaceutica mit isolierten Phenylgruppen untersuchen H. J. VAN DER POL und R. F. REKKER[1] auf ihre analytische Verwertbarkeit. Nach einer kurzen Erörterung der theoretischen Grundlagen der Phenylabsorptionsbanden im Bereich von 260 nm werden die Maxima und ε-Werte von *Scopolamin, Pethidin·HCl, Scopolamin·HBr, Amphetamin sulfas, Cyclandelatum* (Cyclospasmol), *Methadon·HCl, Diphenhydramin·HCl, Äther-4-methylbenzhydryloß-dimethylamin·HCl* (Neobenodin) und *Orphemadrin·HCl* (Disipal) (in Wasser) mit denen von Toluol und Xylol (in Isooctan) verglichen. Daraus geht hervor, daß die Maxima gegenüber den einfachen Aromaten zu kürzeren Wellenlängen verschoben sind. Die Molekularextinktionen sind teils höher, teils niedriger.

[1] Pharmac. Weekbl. **94**, 813—816 (1959). N.V. Koninklijke Pharm. Fabrik, Brocades-Stheeman & Pharmacia Amsterdam-Meppel (Holland).

MARGOT ZIMMERMANN